



Couches poreuses de silice structurées par des latex : structure, propriétés mécaniques et applications optiques

François Guillemot

► To cite this version:

François Guillemot. Couches poreuses de silice structurées par des latex : structure, propriétés mécaniques et applications optiques. Matériaux. Ecole Polytechnique X, 2010. Français. NNT: . pastel-00543809

HAL Id: pastel-00543809

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00543809>

Submitted on 6 Dec 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Polytechnique

Spécialité : Science des matériaux

par

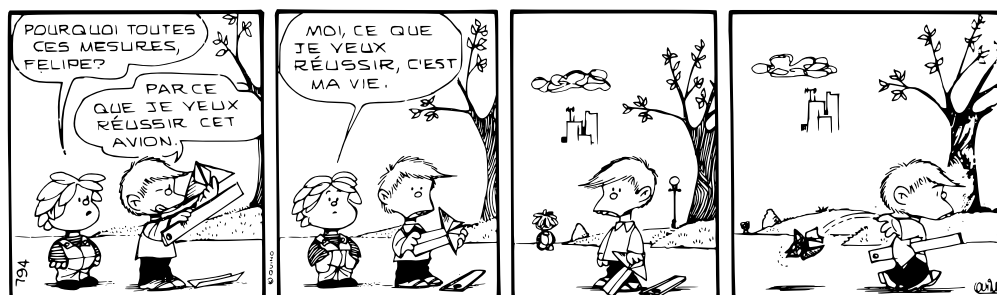
François GUILLEMOT

**Couches poreuses de silice structurées par des latex :
structure, propriétés mécaniques et applications optiques**

Soutenue le 13 octobre 2010 devant le jury composé de :

M. Eric le Bourhis	PHYMAT, Université de Poitiers	Rapporteur
Mme Martine Lejeune	SPCTS, ENSCI Limoges	Rapporteur
M. Clément Sanchez	LCMCP, UPMC	
M. Etienne Barthel	SVI, CNRS/Saint Gobain	Directeur de thèse
M. Jean-Pierre Boilot	PMC, Ecole Polytechnique	
Mme Elodie Bourgeat-Lami	LCPP, CPE Lyon	
Mme Aline Brunet-Bruneau	INSP, UPMC	
Mme Catherine Corbel	LSI, Ecole Polytechnique	
M. Philippe Espiard	Saint-Gobain Recherche	
M. Thierry Gacoin	PMC, Ecole Polytechnique	Directeur de thèse

Savoir relativiser.



Quino, *Mafalda - L'Intégrale*, Glénat, 1999, p. 255

Remerciements

Une thèse est un travail très personnel qui repose, de manière paradoxale, énormément sur l'entourage professionnel et extra-professionnel. C'est ce qui justifie que l'on accorde en général beaucoup d'importance à lire ces quelques lignes au début d'un manuscrit, et, quand son tour est venu, à les écrire. J'essayerai donc ici de témoigner de ma gratitude aux nombreuses personnes qui ont fait de ma thèse ce qu'elle est devenue, c'est à dire une période enrichissante et dont l'empreinte dans ma mémoire sera impérissable.

L'ordre anti-chronologique choisi la plupart du temps pour les remerciements est loin d'être anodin puisqu'il permet, en effet, de commencer par le plus important, c'est à dire la validation extérieure de mon travail de thèse. Je remercie donc chaleureusement Martine Lejeune et Eric Le Bourhis d'avoir accepté d'être rapporteur de mon manuscrit et Clément Sanchez de présider mon jury. Votre relecture attentive de mon travail et le jugement extérieur que vous y avez porté permet de valider vis à vis de la communauté, les travaux expérimentaux et les interprétations qui ont suivi. Les questions que vous avez soulevées permettent d'éclaircir encore le propos et d'envisager plus précisément les perspectives de mon travail de thèse.

Le cadre et les moyens fournis à scientifique pour effectuer sa recherche sont la base d'un travail de qualité. Je remercie pour cela Saint-Gobain Recherche et l'ANRT pour m'avoir fait confiance et avoir financé cette thèse. De même, je remercie les directeurs des différents laboratoires de m'avoir accueilli : Elin Sondergard, François Ozanam, Claudine Noguera, Christian Spitz puis Bernadette Charleux. Pour poursuivre mes remerciements institutionnels, je me dois de remercier la Régie Autonome des Transports Parisiens, la Société Nationale des Chemins de Fer ainsi que le Syndicat des Transports d'Ile-de-France pour leur apport significatif à l'avancée de mes travaux, ou plus particulièrement à mon avancée tout court, plus ou moins rapide selon les jours (*sic*), vers les différents lieux où j'ai opéré.

Comme pour les métiers de l'artisanat, l'apprentissage de la recherche scientifique suit un processus de compagnonnage. Au cours de ma formation j'ai pu apprendre mon métier auprès de maîtres qui ont su me guider tout en me laissant acquérir ma propre expérience. L'encadrement bienveillant dont j'ai pu bénéficier m'a permis de m'épanouir et de beaucoup apprendre pendant la thèse, et déjà auparavant. Je pense en particulier à Philippe Barboux, John Biteau et Laurent Bouteiller qui ont été là pour moi au cours de ma scolarité à l'ENSCP, puis François Ribot pendant mon stage de master. Je vous suis reconnaissant de m'avoir fait découvrir le travail de recherche, sa rigueur, sa richesse, ce qui a fait germer puis croître mon souhait d'effectuer une thèse. Le cœur de mon

apprentissage repose, bien sûr, sur les épaules de mes nombreux encadrants de thèse. Tous mes remerciements à Aline Brunet-Bruneau et Elodie Bourgeat-Lami : le temps passé dans vos laboratoires pendant ma thèse est très faible par rapport à l'importance qui est accordée dans le manuscrit aux résultats obtenus ; ceci est le fruit de la qualité de votre accueil qui m'a permis d'effectuer un travail efficace et pertinent. Vous avez su vous rendre disponible pour m'aider, répondre à mes questions et faire avancer ma réflexion. Merci enfin aux encadrants du quotidien : Etienne Barthel, Thierry Gacoin et Jean-Pierre Boilot. Vos encadrements bienveillants, la confiance que vous m'avez accordée et la finesse de vos analyses m'ont permis de m'épanouir dans mon sujet et de me permettre de le faire avancer dans des directions intéressantes.

Quand on est *Sans Labo Fixe* (SLF), comme je l'ai été, ce n'est pas forcément évident de se sentir chez soi quelque part. Finalement, tel le bernard l'ermitte j'ai pu trouver ma place dans chacun de mes laboratoires, même si l'analogie s'arrête là puisque ce sont loin d'être des coquilles vides. A l'INSP je tiens à remercier Stéphane Chenot et Hervé Cruguel qui, par leur quelques mots et surtout leur aide technique, ont su m'aider à faire tourner la manipe d'ellipsométrie-porosimétrie. A Lyon, je remercie Christian Graillat pour m'avoir tout appris des latex et transmis une partie de sa grande expérience, Pierre-Yves Dugas grâce à qui j'ai toujours trouvé une paillasse avec réacteur propre et en parfait état en arrivant pour mes semaines de manipes, qui est venu me chercher pour aller manger avec le groupe, m'a invité pour prendre le café *etc.*

Le laboratoire PMC, s'il est grand par ses effectifs, possède la chaleur d'une véritable famille. Je remercie chaleureusement tous les membres du laboratoire pour la qualité de l'accueil qui est fourni à chaque nouveau membre : accueil matériel, bien sûr, mais surtout humain. Je remercie en particulier les membres du groupe de chimie présent au moment de mon arrivée et ceux arrivés ensuite pour leur accueil et le bon esprit de collaboration qui règne dans le groupe. Merci Annie pour votre accueil au sein du bureau, vos mots gentils au quotidien et vos conseils pour toutes sortes de démarches. Merci Anne-Marie H. également pour ta gentillesse et ta capacité à nous rendre service avec le sourire. Merci Patrice pour les bons mots du matin, les contacts que tu as partout dans l'école pour faire réparer un truc, bref ta disponibilité pour nous rendre service. L'ambiance PMC est aussi propice aux discussions scientifiques : merci à François Devreux, Pierre Levitz et Bernard Sapoval pour leurs éclaircissements sur la percolation, merci Géraldine pour l'intérêt que tu as porté à mes question d'optiques, merci Amélie et Morgan pour les élucubrations au quotidien.

Le labo PMC ne serait pas vraiment le même sans le sens très aigu de la bonne blague qui y règne, en particulier grâce aux défenseurs de l'humour Carambar que sont Morgan, Sébastien, Hervé, Amélie, et maintenant Ludovic. Merci Hervé pour ton sens de la classe à la bretonne avec les pulls rayés, les discussions sur l'encodage des caractères, Joomla, Drupal, l'inutilité du concept de fenêtre en informatique *etc.* Merci Sébastien pour bien des choses, parmi lesquelles la RMN, les accords de sondes, les mesures de T_1 , et le moins académique comme la mesure de hauteur d'eau dans un tube avec un peu de TMS ou la mesure d'un signal RMN sans pulse d'excitation (ou séquence NOPSY), le tout en chansons, forcément. Merci Morgan à la fois pour ta bonne humeur, ton humour et pour m'avoir accompagné pour râler un peu tous les jours. Merci Amélie, pour nos discussions à rallonge mêlant sciences dures, humour, et science-fiction dans l'espoir d'un jour faire la manipe du siècle (on aura au moins réussi à faire la manipe de la semaine, non ?).

Je remercie tous les membres de SVI pour m'avoir toujours fait bon accueil, malgré

mon identité changeante, ma volonté irrépessible de me cacher en bas à droite et surtout mes *visites* très occasionnelles (5 % de mon temps, selon la police). Merci Emmanuelle d'être toujours prête pour une discussion de geek autour du café le matin, de savoir t'intéresser aux questions scientifiques des autres et d'essayer d'apporter ta pierre pour y répondre ; merci surtout de m'avoir pardonné mon départ du bureau. Je peux maintenant te l'avouer : c'était pour les beaux yeux de Ramzi. Merci Davy pour ta mauvaise foi scientifique qui est un moyen redoutable d'améliorer la qualité de ses présentations, merci pour ta bonne humeur. Merci à Igor (à ce niveau, c'est presque un membre du labo) d'être toujours là pour nous aider à traiter nos données ; il faut certe passer outre la première impression et apprendre à te connaître, mais les liens sont forts et sincères. Merci Ning et Elena pour votre bonne humeur au quotidien. Merci aux membres du bureau 536 pour leur accueil toujours chaleureux au labo et à l'extérieur : merci Julien et Lina pour la belle semaine que nous avons passé à Nantes, merci Jean-Yvon de perpétuer la présence bretonne à SVI et enfin merci Charles pour ton soutien dans mes essais de simulations de boiboites avec des bibilles. Merci beaucoup Anne pour ta bonne humeur (souvent ;-)), les conversations du matin et surtout ta participation cruciale à mon travail de thèse, c'est à dire les belles images : merci pour les sept cent et quelques clichés MEB-FEG et l'ambiance qu'il y a eu lors des séances de shooting, merci, bien sûr, d'avoir donné de ta personne pour m'apprendre à utiliser un AFM ...

Peut-être pensent-ils avoir été oubliés ... eh bien non, j'ai gardé le meilleur pour la fin. Je tiens à remercier très chaleureusement les deux fées marraines qui se sont penchées au dessus de mon berceau de thésard pour me porter chance, et qui m'ont accompagné tout le long du parcours (je laisse un moment au lecteur pour les imaginer en fées ...). Nicolas et Jérémie, j'ai trouvé en vous deux tout l'appui, les conseils, l'expérience dont j'ai pu avoir besoin pendant la thèse. Vous avez toujours été là pour m'écouter râler, décrire mes idées à la noix, affiner mes explications. Vous m'avez aussi inspiré des idées nouvelles. J'ai beaucoup apprécié de pouvoir travailler à vos côtés pendant trois ans, et je suis le plus heureux des chercheurs de pouvoir continuer à le faire.

Je mets fin à cette litanie en remerciant les très proches. Merci à mes parents, mon frère et mes sœurs pour le soutien constant dont j'ai bénéficié tout au long de mes études, et dont je bénéficie au jour le jour. Ce soutien représente le fondement de ce que je suis devenu. Merci enfin aux amis proches Marc, Fred, Domitille, Aude, Olivier, Fabien, Julia et David. Nos liens sont forts et trouvent parfois leur origine il y a très longtemps. Votre présence à mes côtés me fourni un équilibre sans lequel rien ne serait aussi simple.

Table des matières

Remerciements	v
Introduction	1
Chapitre 1 Empilements antireflet et couches à bas indice de réfraction	5
1.1 Empilements antireflet	7
1.1.1 Empilement à gradient d'indice	7
1.1.2 Empilement interférentiel	11
1.1.3 Comportement en fonction de l'angle d'incidence	11
1.1.4 Matériaux pour les revêtements optiques	13
1.1.5 Choix d'une technologie antireflet	14
1.2 Couches à bas indice de réfraction	15
1.2.1 Relation entre structure d'un matériau et indice de réfraction . . .	15
1.2.2 Voies de dépôt de couches à bas indice de réfraction	16
1.2.2.1 Dépôt par voie liquide	16
1.2.2.2 Dépôt en phase vapeur	19
1.3 Stratégie d'élaboration de couches antireflet	22
Bibliographie	22
Chapitre 2 Couches poreuses de silice préparées par voie sol-gel	27
2.1 Le procédé sol-gel	27
2.1.1 Précurseurs de silice et réactivité	28
2.1.2 Dépôt de couche par voie sol-gel	29
2.1.3 Densification lors du traitement thermique	30
2.1.4 Texturation de couches sol-gel	31
2.2 Couches mésoporeuses texturées par un tensioactif	33
2.3 Instabilités des couches mésoporeuses	36
2.3.1 Recuits	36
2.3.2 Instabilité d'indice de réfraction	36
2.3.3 Mécanique	38
2.4 Stratégie d'élaboration de couches poreuses de silice sol-gel	39
Bibliographie	43
Chapitre 3 Préparation de couches poreuses de silice structurées par un latex	51
3.1 Préparation de latex de PMMA	52
3.1.1 Polymérisation en émulsion	52
3.1.2 Stabilité colloïdale des latex	55

3.1.3	Stratégie pour préparer des latex de petite taille	59
3.1.4	Résultats expérimentaux	61
3.1.4.1	Latex de différentes tailles	61
3.1.4.2	Caractérisation de la stabilité des latex	62
3.1.5	Conclusion sur les latex	64
3.2	Préparation de couches poreuses	64
3.2.1	Préparation du sol de silice	64
3.2.2	Dépôt et calcination	66
3.2.3	Ajustement des propriétés des couches poreuses	66
3.2.4	Microscopie sur les couches poreuses.	68
3.3	Traitement thermique	70
3.3.1	Dégradation thermique du latex	70
3.3.2	Condensation du réseau	72
3.3.3	Retrait et stabilité des couches poreuses à haute température . . .	73
3.4	Conclusion	75
	Bibliographie	75
Chapitre 4	Structure poreuse	77
4.1	Caractérisation des matériaux poreux par des techniques d'adsorption . .	77
4.1.1	Isothermes d'adsorption	78
4.1.2	Condensation capillaire	79
4.1.3	Chimie de surface de la silice	81
4.1.4	Structure poreuse d'une couche sol-gel	83
4.2	Porosimétrie ellipsométrique	84
4.2.1	Ellipsométrie	85
4.2.2	Ellipsométrie-porosimétrie	86
4.2.3	Mesure d'isothermes d'adsorption dans les couches poreuses de silice	87
4.2.4	Surface spécifique	89
4.2.5	Transition porosité ouverte - porosité fermée	94
4.2.6	Conséquences de l'occlusion de la porosité	97
4.3	Annihilation de positons	98
4.3.1	Caractérisation de couches poreuses de silice	101
4.3.2	Résultats expérimentaux	102
4.3.3	Discussion	103
4.4	Une structure poreuse modèle	106
	Bibliographie	107
Chapitre 5	Propriétés mécaniques	113
5.1	Propriétés mécaniques des couches minces	113
5.2	Mesure des propriétés mécaniques des couches poreuses par nanoindentation	115
5.2.1	Nanoindentation	115
5.2.2	Propriétés mécanique d'un matériau de référence	117
5.2.3	Nanoindentation sur un substrat revêtu d'une couche mince	119
5.2.4	Propriétés mécaniques des couches poreuses	122
5.3	Interprétation des résultats mécaniques	132
5.3.1	Loi de comportement mécanique du matériau poreux	132
5.3.2	Effet du recuit sur les propriétés mécaniques	137

5.3.3 Comparaison avec la littérature	138
5.4 Contraintes résiduelles	141
5.4.1 Mesure <i>in-situ</i> de la contrainte dans les couches sol-gel	142
5.5 Conclusion	145
Bibliographie	148
Conclusion générale	151
Annexes	157
Annexe A Monolithes de silice poreuse en tant que matériau de référence	157
A.1 Préparation de monolithes de silice poreuse structurée par un latex	158
A.2 Caractérisation de la porosité des monolithes par adsorption d'azote . . .	160
A.2.1 Isothermes d'adsorption - surface spécifique	160
A.2.2 Distribution de taille de pores	164
A.3 Conclusion sur le caractère modèle des monolithes poreux	165
Bibliographie	166
Annexe B Annexe expérimentale	167
B.1 Préparation des latex	167
B.2 Préparation des couches poreuses	169
B.3 Ellipsométrie	171
B.4 ATD/ATG-MS	171
B.5 Nanoindentation	172
B.6 Mesures de prise de contraintes	172
Annexe C Diffusion de la lumière	173
Bibliographie	176

Introduction

Le verre est au cœur des innovations technologiques actuelles malgré une histoire remontant à l'antiquité. L'utilisation du verre plat dans le domaine de l'habitat, par exemple, représente à elle seule une source intarissable d'inspiration pour les ingénieurs et chercheurs qui développent de nouvelles technologies destinées à apporter de nouvelles fonctionnalités au matériau.

L'application de revêtements est une des voies majeures de fonctionnalisation des matériaux verriers. En effet, il s'agit d'un procédé potentiellement peu coûteux et de mise en œuvre aisée, permettant de découpler les paramètres liés au matériau massif (mise en forme, propriétés mécaniques) de ceux liés à la fonctionnalité (surface, optique). La faible épaisseur des revêtements déposés permet également de tirer avantage de phénomènes physiques liés à la taille nanométrique (confinement, plasmon) et de déposer des matériaux non transparents à l'état massif. Par exemple, le dépôt d'un empilement de couches minces contenant une fine couche d'argent permet de rendre le verre réfléchissant aux infrarouges, donnant ainsi au verre une fonction dite de *contrôle solaire*. Un vitrage équipé de cette fonctionnalité permettra une certaine isolation thermique (en limitant l'échauffement dû au rayonnement infrarouge) tout en garantissant une bonne transmission optique.

Une large majorité des revêtements sur verre est réalisée par des techniques de dépôt sous vide telles que les techniques de *Physical Vapor Deposition* (PVD), parmi lesquelles le dépôt par pulvérisation cathodique magnétron, et de *Chemical Vapor Deposition* (CVD). Ces techniques ont un grand avantage : elles permettent de déposer sur de grandes surfaces des matériaux denses, tout en garantissant un contrôle précis de la composition chimique du matériau et de l'épaisseur déposée. L'utilisation industrielle importante de ces procédés trouve également son origine dans leur implantation relativement aisée sur une ligne de production, voire directement sur la ligne de production du verre *float* (CVD).

D'autres techniques permettent de déposer des couches suivant une voie *liquide*. Parmi celles-ci, les méthodes sol-gel présentent l'avantage d'une très grande versatilité. Elles

permettent, à l'échelle du laboratoire, d'obtenir des couches de composition et de structure complexes. On peut ainsi obtenir une porosité contrôlée par un effet d'empreinte interne, par exemple par un agent structurant organique, ou encore une structuration de surface par effet d'empreinte externe (*Imprint Lithography*). Enfin ces matériaux se prêtent à la post-fonctionnalisation chimique par greffage. Cette richesse dans l'architecture des matériaux sol-gel doit permettre de maîtriser un spectre de propriétés très variées (réponse diélectrique, optique, mouillage) et leur donne un fort potentiel pour des applications aussi diverses que la microélectronique, la filtration et la catalyse. En ce sens, le potentiel des méthodes sol-gel est bien plus vaste que celui des méthodes sous vide (PVD, CVD). A cela s'ajoute le coût potentiellement plus bas du procédé sol-gel car il nécessite des conditions de dépôt moins draconiennes que les procédés PVD et CVD ; en particulier il n'est pas nécessaire d'effectuer le dépôt sous vide ¹.

A l'inverse, les applications industrielles des couches obtenues par voie sol-gel sont actuellement limitées par leurs faibles stabilité mécanique et durabilité. Il s'agit d'une part de la stabilité hydrolytique des matériaux dans leur environnement d'usage, et d'autre part de la résistance à des sollicitations mécaniques de type indentation et surtout rayure. En effet les détails de la chimie d'élaboration et des procédés de post-traitement du matériau affectent à la fois les propriétés physico-chimiques de la couche et la structure du matériau même formant la couche : la modulation de l'un affecte souvent l'autre. Pour une appropriation technologique effective et large du potentiel des matériaux sol-gel, il est donc nécessaire d'optimiser la structure du matériau tout en préservant les propriétés de la couche et ainsi d'aboutir à une maîtrise du procédé qui permette de satisfaire les exigences applicatives en termes de stabilité.

Le potentiel technologique des couches sol-gel justifie les nombreuses études applicatives actuellement en cours à Saint-Gobain Recherche. En particulier, certains travaux concernent le dépôt d'empilements de couches poreuses de silice apportant une fonction antireflet. De tels empilements ont un intérêt technologique vaste, allant de l'intérêt simplement esthétique pour les vitrines d'exposition dans les commerces et les musées, jusqu'à l'intérêt énergétique pour limiter les pertes optiques par réflexion sur les modules solaires photovoltaïques. Ces travaux font émerger la nécessité de mieux comprendre les paramètres principaux qui contrôlent les réponses optique et mécanique de ces empilements déposés sur du verre. A l'inverse, de nombreux travaux, souvent de nature académique, ont abouti à proposer des chimies d'élaboration diverses, dont certaines particulièrement adaptées à la formation de films et d'empilements antireflet.

1. Ceci est toutefois à pondérer, car les couches sol-gel nécessitent en général d'être recuites entre 300 °C et 600 °C, ce qui implique des coûts supplémentaires. Cette étape peut parfois être couplée à la trempe du verre.

L'objectif de ce travail de thèse est ainsi de développer une stratégie d'élaboration de couches sol-gel poreuses permettant d'obtenir un effet antireflet fiable sur du verre, en étudiant de manière détaillée la structure de ces couches, afin de comprendre puis d'optimiser les paramètres garantissant leur stabilité mécanique et hydrolytique.

Ce projet de recherche revêt un caractère très fortement pluridisciplinaire qui se traduit par l'implication de différentes unités de recherche spécialisées :

- le groupe de « Chimie du Solide » du laboratoire de Physique de la Matière Condensée (PMC) de l'École Polytechnique à Palaiseau.
- le groupe « Couches Minces et Nanostructures » du laboratoire Surface du Verre et Interfaces, unité mixte CNRS/Saint-Gobain à Aubervilliers.
- le groupe « Oxydes en Basse Dimension » de l'Institut des Nanosciences de Paris.
- le groupe « Matériaux Colloïdaux Complexes » du Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation de Lyon (LCP).
- le groupe « Couches Inorganiques Fonctionnelles » de Saint-Gobain Recherche à Aubervilliers.

Les deux premiers chapitres de ce mémoire présentent successivement le cadre de ce travail de thèse, d'abord du point de vue des considérations optiques permettant d'obtenir un effet antireflet, puis de celui de la préparation de couches poreuses de silice par voie sol-gel. La présentation des verrous technologiques liés à l'utilisation des technologies existantes nous mène à proposer une nouvelle stratégie d'élaboration de couches poreuses de silice préparées par voie sol-gel.

Le troisième chapitre présente la mise en œuvre expérimentale de la préparation de dispersions aqueuses de nanoparticules organiques, puis leur utilisation pour la préparation de couches poreuses de silice. Cette partie permet de discuter les paramètres d'élaboration et de mettre en évidence le caractère modèle des matériaux préparés.

Le quatrième chapitre contient la description des expériences ayant permis de caractériser la structure poreuse des couches de silice grâce à deux techniques utilisant des sondes différentes : l'adsorption et l'annihilation de positons. Cette analyse fine de la structure de la porosité permet de mettre en évidence une transition d'occlusion de la porosité et la faible porosité intrinsèque (ou microporosité) de la silice composant le squelette du réseau poreux. Ces deux points sont bénéfiques pour améliorer la stabilité hydrolytique des couches ainsi préparées.

Le cinquième chapitre permet, enfin, d'aborder la caractérisation mécanique des couches poreuses, effectuée principalement par nanoindentation. L'analyse systématique effectuée en fonction des paramètres de la porosité (taille et fraction volumique de pores) et de mise en forme du matériau poreux (monolithe, couche déposée sur différents substrats), permet de déterminer une loi d'échelle décrivant les propriétés mécaniques

des couches poreuses.

La conclusion de ce mémoire permet de revenir sur l'utilisation aisée de ces couches poreuses dans des dispositifs optiques, rendue possible par le caractère modèle du matériau et par ses propriétés de stabilité renforcée.

Empilements antireflet et couches à bas indice de réfraction

Les problématiques environnementales et énergétiques associées à l'augmentation du coût des combustibles fossiles permettent d'envisager l'insertion de l'énergie solaire photovoltaïque dans la palette des sources d'électricité [1, 2]. Ceci nécessite des systèmes de production efficaces, peu onéreux, fiables dans le temps et bien intégrés dans les réseaux de production. La très forte activité de recherche tant académique qu'industrielle s'attelle à améliorer les rendements des cellules, les coûts de production et les matériaux.

La majeure partie de l'irradiance solaire se situe dans la gamme 400-900 nm d'après le spectre d'irradiance solaire normalisé AM1.5 (Figure 1.1) [3]. D'autre part, une cellule photovoltaïque typique au silicium absorbe des photons pour des énergies supérieures au gap ($1.2\text{ }\mu\text{m}$ environ) mais des processus de recombinaison dégradent son efficacité pour des énergies trop élevées, d'où une courbe d'efficacité quantique avec un maximum de rendement entre 400 et 900 nm.

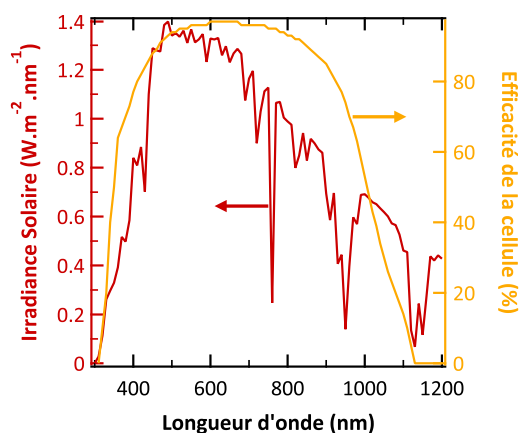


Figure 1.1 – Irradiance solaire de référence [3] et efficacité quantique usuelle d'une cellule photovoltaïque en fonction de la longueur d'onde.

Les cellules solaires photovoltaïques sont généralement associées en série ou en parallèle afin d'être reliées au réseau électrique puis encapsulées sous la forme de modules photovoltaïques (figure 1.2).

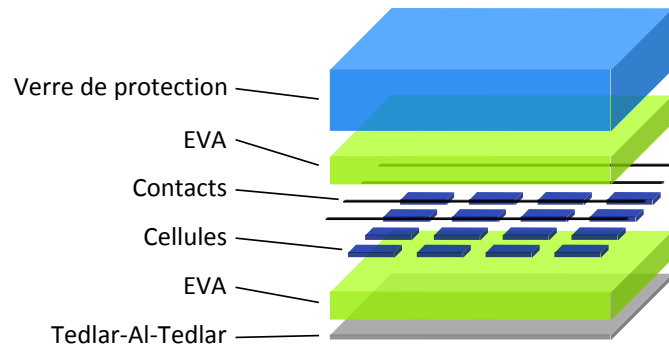


Figure 1.2 – Représentation schématique éclatée de l'encapsulation de cellules photovoltaïques sous la forme d'un module.

Dans un module typique, les cellules sont entourées d'un isolant polymère, l'EVA (une résine de polyéthylène et de polyacétate de vinyle) qui possède une transmission optique élevée et un bon pouvoir isolant électrique. Afin de compléter la protection des cellules et des contacts contre l'oxydation due à l'humidité, la cellule est scellée en face arrière avec une association de 3 couches TEDLAR - Aluminium - TEDLAR, le TEDLAR[®] étant un polymère fluoré produit par la société DuPont permettant d'assurer une bonne étanchéité. En face avant, le module est équipé d'un verre de protection.

La différence d'indice de réfraction entre l'air et le verre induit cependant des pertes optiques par réflexion s'élevant à environ 4 % sur la face exposée à l'atmosphère, et donc des pertes d'efficacité du module photovoltaïque. L'application d'un revêtement antireflet sur le verre peut permettre de diminuer ces pertes. Bien souvent, ce revêtement ne sera nécessaire que sur la face exposée du module, car l'indice de réfraction du polymère (1.47-1.49) en face arrière est assez proche de celui du verre (1.52).

La plupart des cellules photovoltaïques ont un rendement de conversion de la lumière incidente en électricité de 10-15 %. L'application d'un revêtement permettant de récupérer les 4 % de lumière réfléchie permettrait ainsi de récupérer jusqu'à 0.6 % d'efficacité pour le module.

Le revêtement antireflet doit être élaboré pour répondre aux conditions spécifiques de production et d'utilisation du module photovoltaïque :

Gamme de longueur d'onde L'effet antireflet doit être fort au moins dans la zone d'efficacité des cellules photovoltaïques, c'est-à-dire pour une gamme allant d'environ 400 nm à 900 nm, si l'on considère la zone où l'efficacité est supérieure à 80 %.

Dépendance angulaire Il est nécessaire que l'effet antireflet soit peu dépendant de l'angle d'incidence. En effet, un module photovoltaïque fixe sera éclairé sous différents angles au fil de la course du soleil. Son orientation sera bien sûr optimisée pour qu'il soit normal aux rayons du soleil lorsque celui-ci est à son zénith, mais il est intéressant de pouvoir capter le maximum de photons aux autres moments de la journée.

Procédé Le procédé de dépôt de l'empilement antireflet doit permettre un dépôt homogène sur de grandes surfaces, de coût additionnel le plus faible possible. Ainsi, le procédé devra utiliser des précurseurs bon marché ainsi qu'un procédé de dépôt efficace, rapide et peu coûteux.

Tenue mécanique et hydrolytique L'empilement antireflet sera soumis à deux types de contraintes durant son utilisation. Tout d'abord, l'empilement devra être compatible avec l'étape d'encapsulation durant laquelle le verre de protection est manipulé directement pour être mis en place et scellé avec le reste du module. Des rayures peuvent apparaître à cette étape. Dans un second temps, pendant l'utilisation du module, le verre de protection et en particulier l'empilement antireflet sont exposés vers le ciel. D'un point de vue mécanique, l'empilement devra résister à des chocs (grêle, oiseaux, sable ...). Il devra aussi résister aux sollicitations environnementales (humidité, mousses ...), ceci durant la vingtaine d'années de durée de vie espérée du module.

Ces différents points seront abordés dans la thèse. Ce premier chapitre traite en particulier des considérations optiques. Les chapitres suivants permettront de revenir spécifiquement à l'une ou l'autre des caractéristiques que l'empilement doit posséder.

1.1 Empilements antireflet

Deux types d'approches sont envisageables pour réaliser un revêtement antireflet sur un substrat (figure 1.3). La première approche consiste en une couche dite à *gradient d'indice* dont l'indice de réfraction croît de l'extérieur vers le substrat. La seconde approche utilise un empilement de couches d'indices de réfraction différents et exploite les interférences destructives entre les faisceaux réfléchis sur les multiples dioptries. Ces deux approches sont décrites dans les paragraphes qui suivent, puis leurs performances optiques sont comparées.

1.1.1 Empilement à gradient d'indice

L'effet antireflet à gradient d'indice sur du verre a été pour la première fois observé par Lord Rayleigh en 1886 [4], lorsqu'il a décrit la diminution de la réflectivité pour des prismes de verre vieux. Dans son article, Lord Rayleigh émet l'hypothèse que cette

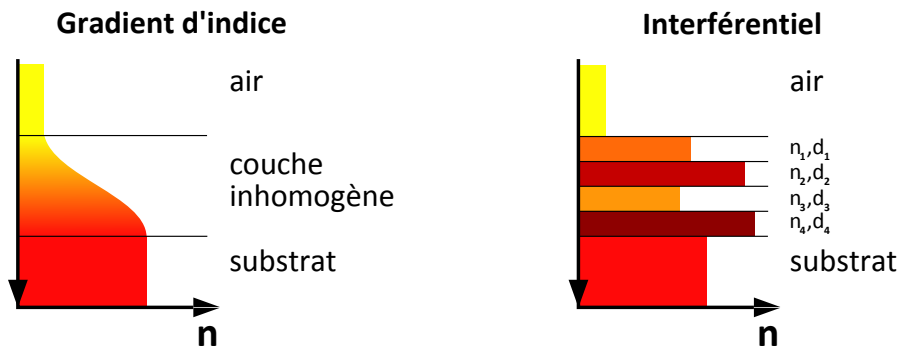


Figure 1.3 – Représentation schématisée des deux types d'approche (gradient d'indice et interférentielle) pour obtenir un effet antireflet.

perte de réflectivité eût pour origine l'existence d'une couche possédant un indice de réfraction inférieur à celui du verre et d'épaisseur inférieure à un cent-millième de pouce (soit 254 nm).

L'antireflet à gradient d'indice repose sur l'adaptation progressive de l'indice de réfraction entre l'air ($n = 1$) et le substrat de verre ($n = 1.52$) [5]. En pratique, le gradient d'indice peut être rendu discret et l'effet antireflet est obtenu grâce à un empilement de couches homogènes d'indice de réfraction de plus en plus bas en allant du substrat vers l'air. Le cas le plus simple est l'antireflet en une seule couche, et pour en illustrer le principe, le paragraphe suivant présente la détermination des conditions sur l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche pour l'obtention d'une réflexion nulle sous incidence normale et pour une longueur d'onde donnée.

Antireflet en une seule couche La situation peut être schématisée comme dans la figure 1.4. Un faisceau lumineux monochromatique de longueur d'onde λ_0 et d'intensité I se propage dans l'air d'indice n_a vers un substrat semi-infini d'indice de réfraction n_s revêtu d'une couche d'indice n_c et d'épaisseur e_c . Ce faisceau est réfléchi par les dioptries successifs (l'interface air-couche puis l'interface couche-substrat) et est en partie guidé dans la couche pour donner naissance aux faisceaux réfléchis R_0, R_1, \dots, R_n .

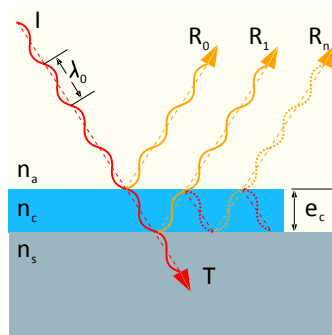


Figure 1.4 – Représentation schématisée de la réflexion d'un faisceau lumineux sur un substrat revêtu.

Soit $r_{\alpha\beta}$ le coefficient de réflexion du champ électrique d'un milieu α à un milieu β :

$$r_{\alpha\beta} = \frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha + n_\beta}$$

L'objectif est d'obtenir un effet antireflet sous incidence normale et c'est ce qui sera pris en compte dans la suite du calcul. La différence de marche subie par le faisceau R_1 par rapport au faisceau R_0 lors de son passage dans la couche est :

$$\delta = 2n_c e_c$$

Par suite, la condition sur l'épaisseur optique de la couche pour que les interférences entre faisceaux réfléchis soient destructives est :

$$e_c n_c = (p + \frac{1}{2}) \frac{\lambda_0}{2}, p \in \mathbb{N} \quad (1.1)$$

Ce premier résultat donne la condition sur l'épaisseur optique de la couche pour obtenir une frange d'interférence sombre. L'autre condition à trouver doit permettre de minimiser l'intensité du champ réfléchi E_r à l'infini, dont l'expression est :

$$E_r = E_0 r_{ac} + E_0 (1 - r_{ac}) r_{cs} (1 - r_{ca}) e^{2i\pi\delta/\lambda_0} + E_0 (1 - r_{ac}) r_{cs}^2 r_{ca} (1 - r_{ca}) e^{2i\pi\delta/\lambda_0 * 2} + [\dots] \quad (1.2)$$

d'où :

$$E_r = E_0 r_{ac} + E_0 \frac{(1 - r_{ac})(1 - r_{ca})}{r_{ca}} \sum_{n=1}^{+\infty} r_{cs}^n r_{ca}^n e^{2ni\pi\delta/\lambda_0}$$

Comme $r_{ac} = -r_{ca}$:

$$\frac{E_r}{E_0} = \frac{1}{r_{ac}} - \frac{(1 - r_{ac}^2)}{r_{ac}} \sum_{n=0}^{+\infty} r_{cs}^n r_{ca}^n e^{2ni\pi\delta/\lambda_0}$$

Enfin :

$$\frac{E_r}{E_0} = \frac{1}{r_{ac}} - \frac{(1 - r_{ac}^2)}{r_{ac}} \frac{1}{1 - r_{cs} r_{ca} e^{2i\pi\delta/\lambda_0}} \quad (1.3)$$

Si les conditions de l'équation 1.1 sont vérifiées, pour une intensité réfléchie nulle (soit $e^{2i\pi\delta/\lambda_0} = -1$ et $E_r = 0$) :

$$\frac{1}{r_{ac}} = \frac{(1 - r_{ac}^2)}{r_{ac}} \frac{1}{1 + r_{cs} r_{ca}} \quad (1.4)$$

d'où :

$$1 - r_{ac}^2 = 1 + r_{cs}r_{ca}$$

Enfin :

$$r_{cs} = r_{ac} \quad (1.5)$$

En reprenant la définition des coefficients de réflexion :

$$\frac{n_c - n_s}{n_c + n_s} = \frac{n_a - n_c}{n_a + n_c}$$

On obtient la condition sur l'indice de réfraction de la couche :

$$n_c = \sqrt{n_a n_s} \quad (1.6)$$

Pour une interface entre du verre (d'indice $n_s = 1.52$) et de l'air (d'indice $n_a = 1$), n_c vaut 1.23.

Gradient avec une nombre croissant de couches L'augmentation du nombre de couches pour réaliser le gradient d'indice de réfraction permet d'obtenir une courbe de réflectivité de plus en plus plate et donc un effet antireflet de plus en plus performant [6]. Il apparaît sur la figure 1.5 que le gain est important lors du passage à deux couches, et qu'il devient de moins en moins significatif ensuite. De plus, ce type d'empilement nécessite des matériaux possédant des indices de réfraction de plus en plus bas lorsque le nombre de couches dans l'empilement augmente (1.05 dès trois couches), ce qui est de plus en plus difficile à réaliser. Il faut également noter ici que la réflectivité pour un substrat revêtu d'un empilement à gradient d'indice est toujours inférieure à celle du substrat nu, à la différence des empilements interférentiels décrits ci-après.

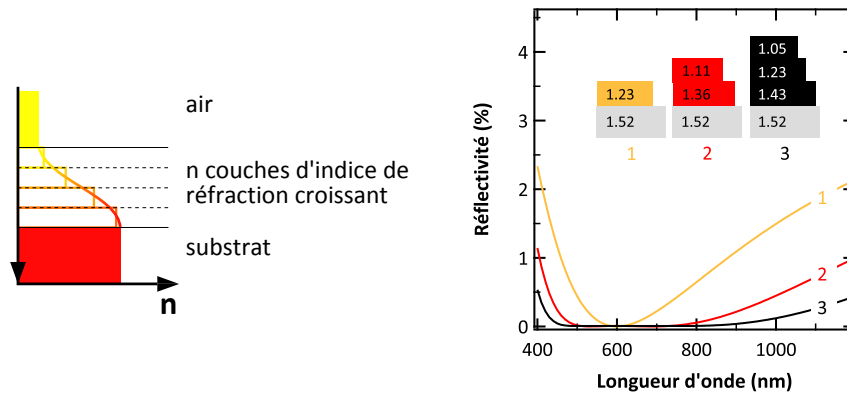


Figure 1.5 – Représentation schématique de l'antireflet à gradient d'indice de réfraction avec plusieurs couches d'indice de réfraction croissant et évolution de la réflectivité pour des antireflets à gradient d'indice sur du verre avec une, deux ou trois couches quart d'onde. (Indices de réfractions d'après [6])

1.1.2 Empilement interférentiel

La technologie de l'empilement interférentiel est la plus utilisée industriellement lorsqu'il s'agit du verre ou des substrats à indice de réfraction *bas* en général [5]. Les raisons en seront discutées dans les paragraphes suivants, en particulier dans le paragraphe 1.1.4 traitant des matériaux utilisables dans les empilements optiques.

Le principe de ce type d'empilement exploite des interférences destructives entre les faisceaux réfléchis aux interfaces entre des couches à haut indice de réfraction et des couches à bas indice de réfraction (figure 1.6). La différence de marche entre les faisceaux réfléchis aux interfaces *au-dessus* et *en dessous* d'une couche i sous un angle d'incidence θ est :

$$\delta_i = n_i e_i \cos(\theta)$$

La réflectivité finale de l'empilement n'est pas aussi triviale et systématique que pour l'antireflet monocouche décrit plus haut. Dans tous les cas, l'efficacité de l'empilement augmente avec le nombre de couches et avec que le contraste d'indice entre les matériaux. La réflectivité en bords de bande est cependant élevée (figure 1.7), et les performances optiques des empilements avec trois ou quatre couches sont, au mieux, comparables à celles d'un gradient d'indice.

Les épaisseurs des différentes couches d'un antireflet interférentiel sont généralement obtenues par un processus automatique d'optimisation [7]. Pour obtenir les propriétés désirées, des contraintes peuvent être ajoutées sur les épaisseurs minimales ou maximales des couches pour s'adapter aux contraintes liées au procédé de dépôt ou au coût.

Avec ce type d'empilements interférentiels, une faible réflectivité peut être obtenue dans une certaine gamme de longueurs d'onde, mais de part et d'autre de cette gamme, la réflectivité est très élevée. Ceci peut être recherché pour obtenir un filtre présentant par exemple une forte transmission dans le visible et une forte réflectivité dans l'ultraviolet et l'infrarouge, mais est dommageable quand les applications nécessitent une illumination sous un angle d'incidence variable. Ce point particulier est abordé dans le paragraphe suivant.

1.1.3 Comportement en fonction de l'angle d'incidence

Comme précisé plus haut, dans le cas particulier du verre de protection pour le photovoltaïque, l'empilement antireflet doit présenter des propriétés optiques satisfaisantes sous une large gamme d'angles d'incidence.

La figure 1.8 présente l'évolution de la réflectivité pour deux empilements modèles représentatifs des technologies à gradient d'indice et interférentielle. Au premier abord, l'augmentation de l'angle d'incidence résulte en un déplacement vers les faibles longueurs d'onde de la bande de réflectivité minimale. Il apparaît que la solution du gradient présente une meilleure stabilité de réflectivité vis-à-vis de l'angle d'incidence. Ceci résulte

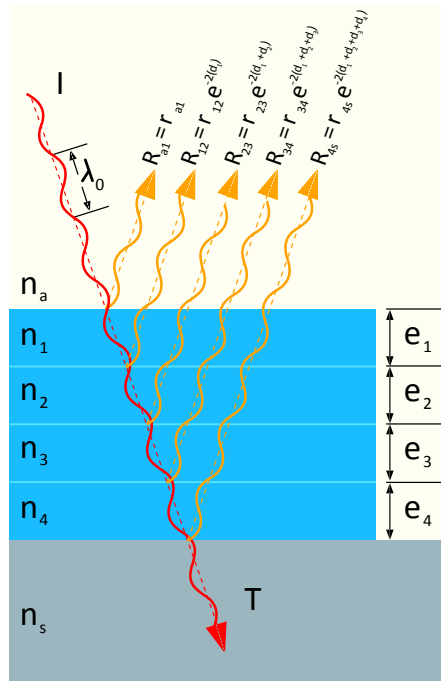
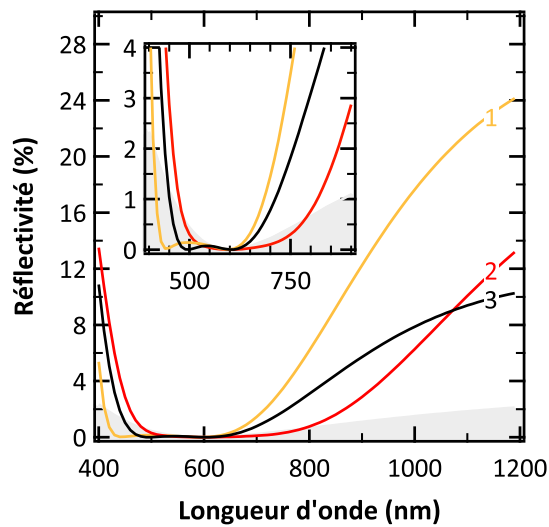


Figure 1.6 – Représentation schématique des réflexions successives aux différentes interfaces d'un empilement interférentiel. Dans chaque couche i , le faisceau subit une différence de marche d_i .



1.	n	1.0	2.3	1.46	2.30	1.46	1.52
	e(nm)	air	95	105	35	11	substrat
2.	n	1.0	1.38	2.15	1.70	1.52	
	e(nm)	air	110	140	88	substrat	
3.	n	1.0	1.37	2.28	1.37	2.28	1.52
	e(nm)	air	118	34	41	24	substrat

Figure 1.7 – Réflectivité simulée, sous incidence normale, pour trois empilements interférentiels différents (d'après [8] (1) et [5] (2 et 3)). L'insert représente la zone de faible réflectivité dans le domaine visible. La zone grisée représente la réflectivité de l'antireflet à gradient d'indice en une seule couche, présenté figure 1.5.

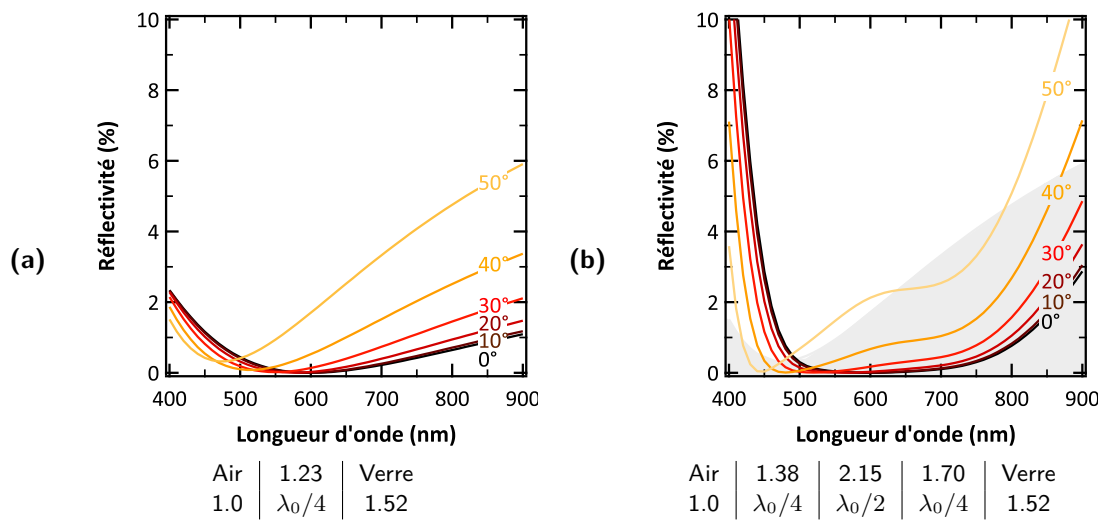


Figure 1.8 – Évolution de la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence, pour un substrat revêtu (a) d'un antireflet monocouche à gradient d'indice (b) d'un antireflet multicouches interférentiel (la zone grisée correspond à la réflectivité de l'antireflet à gradient d'indice en une seule couche sous un angle de 50° (a)).

directement de la faible réflectivité de la solution à gradient d'indice sur une large gamme de longueurs d'onde qui permet de conserver de bonnes performances optiques lors du décalage de la bande de faible réflectivité. Pour la solution interférentielle, la réflectivité est plus élevée que celle du substrat nu en bord de bande et les propriétés optiques sous incidence oblique sont donc moins bonnes.

D'un point de vue esthétique, l'évolution de la réflectivité avec l'angle d'incidence peut s'accompagner d'une coloration du revêtement sous certains angles de vue. C'est typiquement ce qui est observé sur les verres optiques traités antireflet qui présentent une coloration verte sous certains angles d'observation, ou pour certains pare-brise de voiture qui présentent une coloration bleutée.

1.1.4 Matériaux pour les revêtements optiques

Les oxydes représentent une classe de matériaux très utilisés en tant que revêtements car ils ont l'avantage de présenter de bonnes propriétés mécaniques, une bonne stabilité chimique ainsi qu'une bonne transparence optique sur une large gamme spectrale et des indices de réfraction variés (tableau 1.1).

Matériaux à indice de réfraction élevé Les matériaux les plus utilisés pour leur haut indice de réfraction sont TiO_2 et Ta_2O_5 en raison de leur faible absorption dans le visible et de leur bonne stabilité chimique. Ces deux matériaux peuvent être déposés, par exemple, par pulvérisation cathodique réactive à partir de cibles métalliques.

Tableau 1.1 – Indices de réfraction de certains matériaux inorganiques, d'après [7, 9]

Matériau	Indice de réfraction à 550 nm
MgF ₂	1.37-1.38
SiO ₂	1.45-1.46
Al ₂ O ₃	1.63
ZrO ₂	1.95-2.05
SnIn _x O _y (ITO)	1.95-2.00
Si ₃ N ₄	2.00
Ta ₂ O ₅	2.00
TiO ₂	2.20-2.40

Matériaux à bas indice de réfraction Le matériau dense présentant l'indice de réfraction le plus bas est MgF_2 avec un indice égal à 1.37. Cependant, MgF_2 présente l'inconvénient de ne pas être compatible avec les techniques de dépôt sur de grandes surfaces comme le dépôt par pulvérisation cathodique ou les techniques par voie liquide. C'est pourquoi c'est souvent la silice qui lui est préférée dans les empilements interférentiels sur du verre, même si le dépôt de silice est relativement coûteux par pulvérisation cathodique. En effet, la silice étant très isolante, les dépôts sont très lents et coûteux en énergie [7].

L'indice de réfraction de MgF_2 (1.37), ou pire, de SiO_2 (1.45), est très supérieur à la gamme d'indices de réfraction nécessaires pour réaliser un antireflet à gradient d'indice sur du verre (inférieure à 1.3). Ceci explique en partie la prédominance de la solution interférentielle pour les antireflets industriels, puisque les matériaux denses sont déposés aisément et depuis de nombreuses années sous forme de couches minces par pulvérisation cathodique (vitrage) ou par évaporation sous faisceau d'électrons (optique ophtalmique).

Pour préparer des matériaux avec des indices de réfraction plus bas que 1.3, il est nécessaire d'en modifier la structure. Ceci est détaillé dans le paragraphe suivant.

1.1.5 Choix d'une technologie antireflet

Ainsi, du point de vue des performances optiques sous incidence normale, et de la stabilité de ces performances sous incidence oblique, la technologie de l'antireflet à *gradient d'indice* semble l'emporter sur la technologie *interférentielle*. De plus, l'antireflet à gradient d'indice en une seule couche, consistant en une couche quart-d'onde dont l'indice de réfraction est la racine carrée de celui du substrat (soit une couche d'indice 1.23 sur du verre) présente des performances optiques déjà très satisfaisantes. En plus de l'intérêt optique, cette solution présente l'intérêt industriel non négligeable de ne nécessiter qu'une seule étape de dépôt de couche. Il reste cependant à identifier un procédé permettant de déposer une couche possédant un indice de réfraction de 1.23 sur du verre.

1.2 Couches à bas indice de réfraction

La première partie de ce chapitre a permis de présenter la nécessité d'obtenir des matériaux à bas indice de réfraction pour les insérer dans des empilements antireflet à gradient d'indice. La présentation des mécanismes qui gouvernent l'indice de réfraction d'un matériau sera suivie de celle des différents procédés de dépôt de couches à bas indice de réfraction. Leurs intérêts respectifs seront alors appréciés.

1.2.1 Relation entre structure d'un matériau et indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un milieu est résulte de sa capacité à faire apparaître des dipôles électriques en son sein sous l'action d'un champ électrique externe : sa *polarisabilité*. Le moment dipolaire moyen par unité de volume, décrit par le vecteur polarisation \vec{P} , est relié à l'excitation électrique par l'intermédiaire de la constante diélectrique relative du milieu ϵ_r , selon l'expression :

$$\vec{P} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E}$$

où ϵ_0 désigne la permittivité du vide. La constante diélectrique reflète la capacité du milieu à se polariser. Aux longueurs d'ondes de l'optique, l'indice n du matériau vaut alors $n^2 = \epsilon_r$.

L'apparition d'un dipôle électrique au sein d'un matériau peut avoir plusieurs sources, mais dans le domaine des fréquences optiques (au delà de 10^{13} Hz), seule la déformation du nuage électronique intervient [10]. Dans cette gamme de fréquence, la relation de *Clausius-Mosotti* s'applique et permet d'écrire :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{d\alpha}{3\epsilon_0} \quad (1.7)$$

avec α la polarisabilité électronique et d la densité [11].

Ainsi, les matériaux présentant une faible polarisabilité électronique possèdent un indice de réfraction bas. Pour cela, les atomes composant ce matériau doivent avoir un nuage électronique peu déformable ; c'est le cas pour les atomes légers des premières lignes du tableau périodique comme Si, C, F, O par exemple [10]. Ainsi, les matériaux inorganiques à bas indice de réfraction seront dérivés de MgF_2 , ou plus fréquemment SiO_2 .

Il apparaît ensuite dans l'équation de *Clausius-Mosotti* une autre solution pour diminuer l'indice de réfraction : diminuer la densité d du matériau, en y introduisant de la porosité. Dans ce cas, le matériau considéré est un composite de silice (indice de réfraction n_{sk}) et d'air (indice de réfraction n_a), avec une fraction volumique d'air P . Dans le cadre de l'approximation du *milieu effectif de Bruggeman*[12], la relation donnant l'indice de réfraction est :

$$P \frac{n_a^2 - n^2}{n_a^2 + 2n^2} + (1 - P) \frac{n_{sk}^2 - n^2}{n_{sk}^2 + 2n^2} = 0 \quad (1.8)$$

Soit,

$$n^2 = \frac{1}{4}(\beta + \sqrt{\beta^2 + 8n_{sk}^2 n_a^2}) \quad (1.9)$$

avec $\beta = (3(1 - P) - 1)n_{sk}^2 + (3P - 1)n_a^2$

Ce type de modèle s'applique très bien sur toute la gamme de fraction volumique de pores, dans la limite d'un écart modéré entre l'indice de réfraction de la matrice n_{sk} et celui de l'air [13], et d'une échelle de taille des pores bien inférieure à la longueur d'onde. Pour le cas particulier de la silice poreuse, l'indice de réfraction peut même être évalué en première approximation par la moyenne des indices de réfraction de la silice et de l'air pondérée par les fractions volumiques de chaque phase (l'erreur maximale est inférieure au pourcent).

1.2.2 Voies de dépôt de couches à bas indice de réfraction

L'élaboration de couches poreuses à bas indice de réfraction ou à basse constante diélectrique a été très étudiée durant les deux dernières décennies. La plupart des travaux appliqués à l'électronique dans la recherche de matériaux à basse constante diélectrique en tant qu'isolants peuvent aussi trouver un retentissement dans le domaine de l'optique. En effet, même si les mécanismes microscopiques entrant en ligne de compte dans le domaine de l'optique ne sont pas exactement les mêmes que dans les fréquences de l'électronique, de nombreuses solutions proposées sont à base de silice poreuse dont les propriétés sont équivalentes dans l'optique et l'électronique [10]. Il existe de nombreux procédés pour déposer des couches minces à bas indice de réfraction et l'objectif des paragraphes suivants est d'en décrire les principaux. Comme toujours dans le domaine des couches minces deux grandes voies se font face : les dépôts dits en *phase liquide* et ceux en *phase vapeur* (PVD, CVD).

1.2.2.1 Dépôt par voie liquide

Couches poreuses de particules Le dépôt d'une solution colloïdale de nanoparticules de silice, voire de poly(méthacrylate de méthyle), est le moyen le plus simple d'obtenir une couche poreuse, et pour peu que la taille des particules soit suffisamment faible, cette couche présente un indice de réfraction effectif faible [14, 15](figure 1.9). De telles couches de particules sont parfois déposées après une fonctionnalisation du substrat avec un polymère chargé qui induit une immobilisation électrostatique des billes [16–18]. Du fait de l'absence de liant dans la couche, celle-ci manque en général de cohésion [19], mais ceci peut être en partie résolu lors d'une étape supplémentaire de traitement thermique

permettant un début de frittage [20], ou en ajoutant un liant polymère comme de l'alcool polyvinylique [21]. Ces couches peuvent également être fonctionnalisées dans un second temps du fait de leur structure très ouverte avec, par exemple, un précurseur méthylé pour leur donner des propriétés hydrophobes [22], ou alors par le dépôt d'une seconde couche de particules plus petites comme des particules de TiO_2 pour ajouter une fonction photocatalytique au revêtement [23].

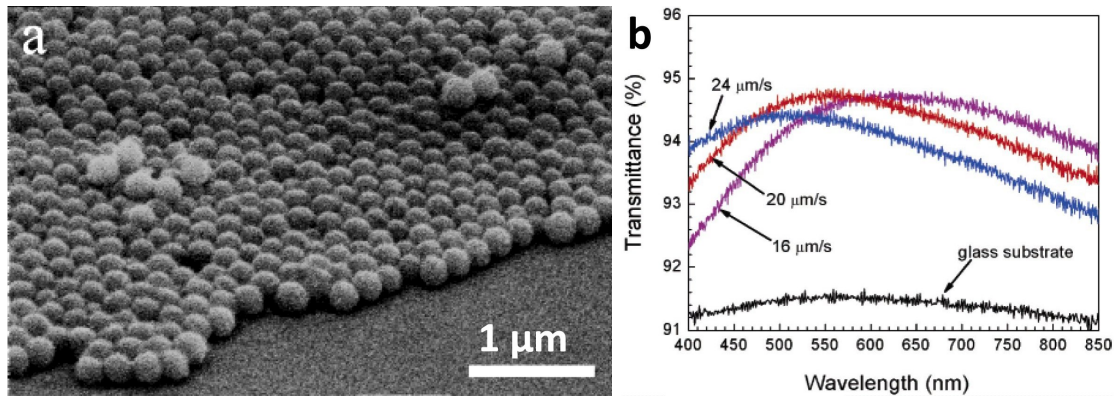


Figure 1.9 – Exemple d'utilisation de couches de particules en tant que revêtement antireflet. **a.** Cliché de Microscopie Électronique à Balayage. **b.** Augmentation de la transmission selon les conditions de dépôt des particules (d'après [14]).

Silice sol-gel poreuse Les couches minérales déposées par voie liquide exploitent le procédé sol-gel qui sera présenté plus en détails au début du chapitre 2. Une des caractéristiques des couches sol-gel est qu'en raison de leur élaboration à basse température, celles-ci présentent une porosité conséquente et donc un indice de réfraction plus bas que le matériau massif de référence. Ces couches peuvent être densifiées par traitement thermique et leur indice de réfraction approche alors asymptotiquement la valeur du massif pour des températures de l'ordre de 1000 °C.

Ainsi, les couches sol-gel de silice ont été envisagées depuis longtemps en tant que couches à bas indice de réfraction pour des antireflets exploitant le gradient d'indice [25]. En ajustant les propriétés du sol avant dépôt, par exemple en faisant croître des agrégats fractals en solution, il est possible d'ajuster l'indice de réfraction car la couche déposée est plus ou moins microporeuse (figure 1.10) [24]. Pour des raisons de stabilité du matériau, il est cependant préférable de lui faire subir l'étape de densification par traitement thermique, c'est pourquoi différentes stratégies d'élaboration utilisant un porogène sacrificiel ont été élaborées. Le porogène sacrificiel est dans ce cas un composé organique qui disparaît lors de la calcination et libère ainsi une certaine porosité dans le matériau. La littérature rapporte l'utilisation de nombreux composés allant de la simple molécule comme de l'éthylène glycol [26], à des cyclodextrines [27, 28], des polymères branchés [29] voire des dendrimères [30].

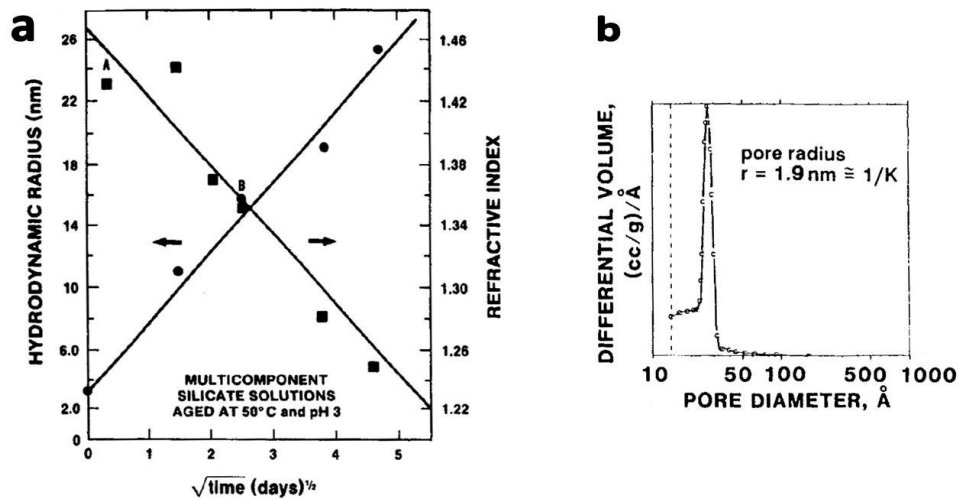


Figure 1.10 – **a** -Évolution de l'indice de réfraction de couches sol-gel de borosilicates en fonction du temps de vieillissement du sol à 50 °C grâce à la formation d'agrégats fractals. **b** - Distribution de taille de pores mesurée par adsorption d'azote sur l'échantillon correspondant au point d'abscisse 4 sur le premier graphique (d'après [24]-p. 808).

Les couches poreuses de silice sol-gel les plus décrites dans la littérature sont les couches mésoporeuses de silice préparées par auto-organisation de tensioactif [31]. Ces couches exploitant une assemblée micellaire de tensioactif dans une matrice sol-gel ont fait l'objet de nombreux travaux depuis une quinzaine d'année et ont montré leur fort potentiel du fait de la possibilité d'ajuster leurs propriétés sur une large gamme. Les travaux fondateurs des laboratoires de la *Mobil Oil Corporation* [32] qui ont permis de préparer des nanoparticules de silice mésoporeuses ont rapidement été développés et adaptés pour préparer des couches minces [33–35]. La préparation de ces matériaux mésoporeux repose sur l'auto-organisation de molécules tensioactives induite par l'évaporation du solvant lors du dépôt, généralement par *spin* ou *dip-coating* (*Evaporation Induced Self Assembly*, EISA) [35–37]. De manière schématique, l'ajustement du rapport de quantités entre tensioactif et précurseur de silice permet d'ajuster l'indice de réfraction de la couche calcinée.

Le caractère prometteur de ces couches structurées par un tensioactif, et leur très large utilisation dans la communauté scientifique en fait des matériaux de référence pour les couches à bas-indice de réfraction. La présentation détaillée de leur propriétés fait l'objet du chapitre 2.

SiOCH déposés par voie liquide Des matériaux microporeux hybrides du même type que ceux déposés par PECVD et décrits plus haut peuvent être déposés par voie liquide. Ainsi, de nombreux précurseurs silsesquioxanes ont été utilisés et on a permis de préparer des couches à basse constante diélectrique [38]. La microporosité peut aussi être introduite par

les molécules d'un solvant peu volatile comme l'éthylène glycol ou l'alcool isopropylique. Après le dépôt, une étape de calcination [26] ou une extraction au dioxyde de carbone supercritique [39, 40] permet de libérer la microporosité.

Couches polymères organiques Conformément à ce qui a été décrit dans la relation de *Clausius-Mosotti*, les couches polymères contenant des éléments légers telles que les couches de polymères organiques fluorés présentent un indice de réfraction relativement bas [41]. En particulier, le polymère amorphe CYTOP™, commercialisé par la compagnie Asahi Glass, présente les deux qualités que sont une très bonne transparence optique (> 95 %) et un indice de réfraction d'environ 1.34 sur la gamme visible (figure 1.11). De plus, comme pour la plupart des composés fluorés, la surface présente un angle de contact avec l'eau élevé (110°), ce qui est un gage de durabilité vis-à-vis de l'agression par l'eau. Malheureusement, un indice de réfraction à 1.34 est toujours trop élevé pour l'antireflet monocouche optimal décrit plus haut.

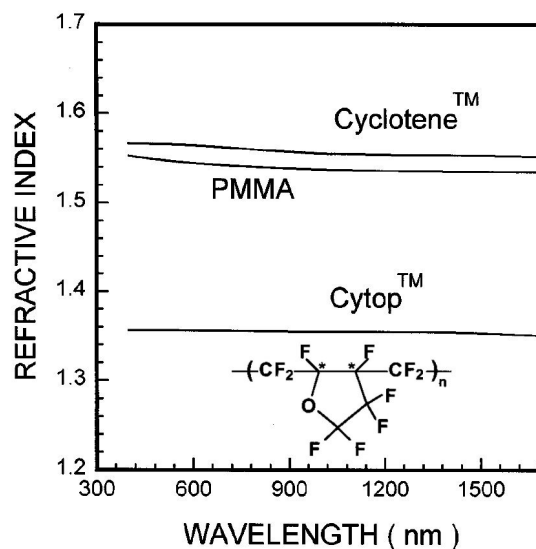


Figure 1.11 – Structure moléculaire du CYTOP™ et dispersion d'indice de réfraction comparée avec celle du PMMA et du Cyclotene™ (Résine bisbenzocyclobutane commercialisé par Dow Chemical) (adapté de [41])

1.2.2.2 Dépôt en phase vapeur

Couches de *SiOCH* déposées par PECVD Une très forte activité de recherche tant académique qu'industrielle a concerné le dépôt de couche poreuses à base de silice, carbone et hydrogène *SiOCH* [10]. Ces couches sont en général déposées en phase vapeur par décomposition chimique d'alcoxydes de silicium, souvent avec l'assistance d'un plasma, d'où le nom donné au procédé : *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD). Le développement de ces couches a été fortement soutenu par l'industrie électronique qui

en fait usage en tant que couches à basse constante diélectrique (ou *low-k*) pour isoler les circuits entre eux. La miniaturisation des circuits intégrés à des échelles inférieures à 100 nm oblige, en effet, à préparer des matériaux dont la constante diélectrique est de plus en plus faible [42]. De plus, le procédé de dépôt par PECVD a été préféré par les industriels de l'électronique car il est bien mieux intégré dans les chaînes de production que le dépôt sol-gel et que, de plus, il est plus facile à faire évoluer lors de progrès dans les techniques de dépôt ou dans les matériaux utilisés [43].

Les couches de *SiOCH* présentent une faible constante diélectrique, du fait d'une microporosité (pore de taille inférieure à 2 nm [44]) élevée, et de la moindre polarisabilité de la liaison *Si-C* par rapport à la liaison *Si-O* [10]. Les précurseurs sont des alcoxydes de silicium hybrides qui peuvent posséder des groupements organiques variés (méthyle, vinyle, etc.) [10, 43, 45]. Pour atteindre des fractions volumiques de pores encore plus élevées, un précurseur sacrificiel purement organique peut être introduit dans le réacteur lors du dépôt et éliminé dans une étape supplémentaire de calcination [10, 43, 46] (figure 1.12).

Peu de travaux rapportent l'utilisation de couches de *SiOCH* pour des applications optiques [47]. Il semble que ce soit dû à des difficultés liées au dépôt sur de grandes surfaces et à la mauvaise homogénéité des dépôts. Des travaux s'attellent maintenant à coupler ces techniques avec le dépôt par pulvérisation magnétron qui est déjà largement utilisé dans le cadre du dépôt de couches minces pour le verre plat.

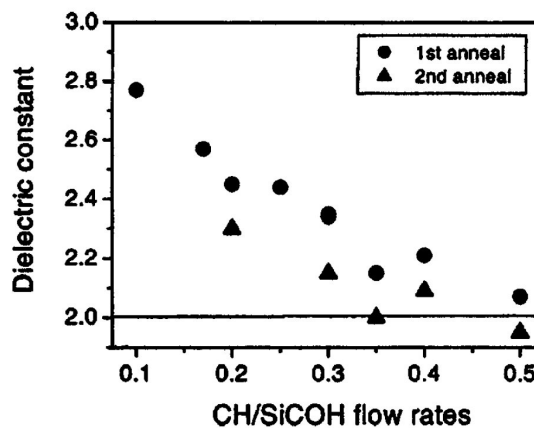


Figure 1.12 – Evolution de la constante diélectrique après recuit de couches SiOCH déposées par PECVD avec introduction d'une phase carbonée CH_x sacrificielle (d'après [10]).

Couches déposées sous incidence oblique Le dépôt en phase vapeur sous incidence oblique (*Glancing Angle Deposition* ou *GLAD*) est un procédé très ajustable permettant de déposer des couches à bas indice de réfraction [48–52]. Ce procédé de dépôt par voie physique exploite l'effet d'ombrage provoqué par les premiers îlots pour faire croître le matériau sous forme de colonnes, d'autant plus espacées que l'angle d'incidence est élevé

(figure 1.13-a et b). Dans ce type de procédés, l'indice de réfraction peut être ajusté jusqu'à des valeurs très basses (1.05 avec de la silice) sous un angle d'incidence élevé. Une autre qualité de cette voie de préparation de couches à bas indice de réfraction est la facilité pour déposer des empilements optiques exploitant la différence d'indice sans même changer de matériau. Le groupe de *Schubert* a ainsi décrit la préparation d'empilements antireflet à gradient d'indice ou de miroirs de Bragg distribués à partir d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) uniquement (figure 1.13-c,d et e) [53, 54]. Malheureusement, la nécessité d'avoir un flux de vapeur collimaté afin de maîtriser l'angle de dépôt rend difficile l'utilisation à grande échelle de ce type de procédés.

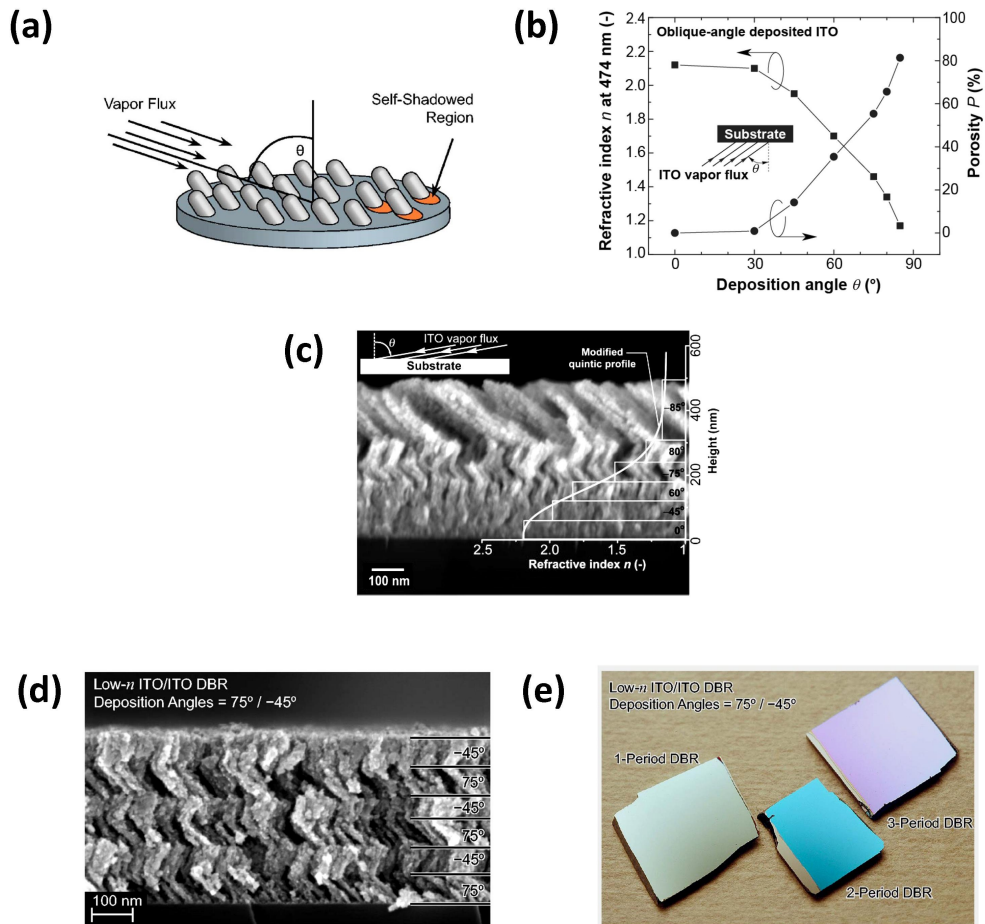


Figure 1.13 – Préparation de couches minces colonnaires à bas indice de réfraction par évaporation sous incidence oblique (GLAD) **(a)** Représentation schématique de la croissance. **(b)** Évolution de l'indice de réfraction d'une couche d'ITO en fonction de l'angle d'incidence. **(c)(d)(e)** Empilements optiques réalisés sur silicium avec des couches d'ITO : **(c)** Antireflet à gradient d'indice (MEB) **(d)(e)** Miroirs de Bragg distribués. (d'après [53] **(a)(d)(e)**, et [54] **(b)(c)**)

1.3 Stratégie d'élaboration de couches antireflet

Du fait de leurs meilleures performances optiques, ce sont les antireflets exploitant le *gradient d'indice de réfraction* qui sont préférables pour l'application photovoltaïque. Ce choix est conforté par une raison économique, car il est possible d'obtenir de bonnes performances avec un *antireflet à gradient d'indice en une seule couche*, alors qu'un antireflet interférentiel nécessite un minimum de trois couches.

Cependant, l'antireflet monocouche sur du verre nécessite de pouvoir déposer un matériau d'indice de réfraction 1.23, alors qu'il n'existe aucun matériau dense possédant un indice aussi bas. Il est ainsi nécessaire d'utiliser des couches à base silice rendues moins polarisables soit par l'ajout d'éléments Carbone, Oxygène ou Fluor, soit par l'ajout de pores dont la taille est faible devant la longueur d'onde d'illumination. De telles couches peuvent être déposées par diverses techniques, mais les *couches de silice poreuses déposées par voie sol-gel* présentent le double intérêt de pouvoir ajuster leur indice de réfraction sur une gamme relativement large et d'être déposées sur de grandes surfaces relativement aisément.

Le chapitre suivant présente plus en détail leur procédé de préparation, leurs qualités ainsi que les défauts majeurs qu'il faut dépasser.

Bibliographie

- [1] R. Gelman and S. Hockett *2008 Renewable Energy Data Book* Technical Report TP-6A2-45654 ; DOE/GO-102009-2827, National Renewable Energy Laboratory, 2009.
- [2] N. Blair, T. Jenkin, J. Milford, W. Short, P. Sullivan, D. Evans, E. Lieberman, G. Goldstein, E. Wright, K. R. Jayaraman, B. Venkatesh, G. Kleiman, C. Namovicz, B. Smith, K. Palmer, R. Wiser, and F. Wood *Renewable Energy and Efficiency Modeling Analysis Partnership (REMAP) : An Analysis of How Different Energy Models Addressed a Common High Renewable Energy Penetration Scenario in 2025*. Technical Report TP-6A2-45656, National Renewable Energy Laboratory, 2009.
- [3] <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>, 2010.
- [4] L. Rayleigh, *Proc. R. Soc. London*, 1886, **41**, 275–294.
- [5] H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters, Third Edition*, Institute of Physics Publishing, London, 2001.
- [6] J. Krepelka, *Jemna Mechanika A Optika*, 1992, **3-5**, 53–56.

- [7] ed. N. Kaiser and H. K. Pulker, *Optical Interference Coatings*, Springer, 2003.
- [8] H. Gerardin, *Antireflet optimisé au service Couches Minces de Saint Gobain Recherche* 2010.
- [9] ed. M. Bass, *Handbook of Optics, Vol. 2 : Devices, Measurements, and Properties, Second Edition*, McGraw-Hill Professional, 1994.
- [10] K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Lacopi, S. H. Brongersma, and Z. S. Yanovitskaya, *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(11), 8793–8841.
- [11] C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, Amsterdam, 1952.
- [12] T. C. Choy, *Effective Medium Theory, Principles and Applications*, Oxford Science Publications, 1999.
- [13] S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.*, 1973, **45**(4), 574–588.
- [14] B. G. Prevo, Y. Hwang, and O. D. Velev, *Chem. Mater.*, 2005, **17**(14), 3642–3651.
- [15] H. Jiang, K. Yu, and Y. Wang, *Opt. Lett.*, 2007, **32**(5), 575–577.
- [16] H. Hattori, *Adv. Mater.*, 2001, **13**(1), 51–54.
- [17] F. C. Cebeci, Z. Wu, L. Zhai, R. E. Cohen, and M. F. Rubner, *Langmuir*, 2006, **22**(6), 2856–62.
- [18] S. E. Yancey, W. Zhong, J. R. Heflin, and A. L. Ritter, *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(3), 034313.
- [19] M. C. Bautista and A. Morales, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, **80**(2), 217–225.
- [20] P. Nostell, A. Roos, and B. Karlsson, *Thin Solid Films*, 1999, **351**(1-2), 170–175.
- [21] G. Wicht, R. Ferrini, S. Schüttel, and L. Zuppiroli, *Macromol. Mater. Eng.*, 2010, **295**(7), 628–636.
- [22] Y. Xu, D. Wu, Y. H. Sun, Z. H. Li, B. Z. Dong, and Z. H. Wu, *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, **351**(3), 258–266.
- [23] X.-T. Zhang, O. Sato, M. Taguchi, Y. Einaga, T. Murakami, and A. Fujishima, *Chem. Mater.*, 2005, **17**(3), 696–700.
- [24] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1990.

- [25] R. B. Pettit, C. S. Ashley, S. T. Reed, and C. J. Brinker, *Sol-Gel Technology For Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, Noyes Publications, 1988; chapter Antireflective Films from the Sol-Gel Process, pp. 80 – 109.
- [26] R. Saxena, O. Rodriguez, W. Cho, W. Gill, J. Plawsky, M. Baklanov, and K. Mogilnikov, *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, **349**, 189–199.
- [27] S. Li, Z. Li, and Y. Yan, *Adv. Mater.*, 2003, **15**(18), 1528–1531.
- [28] J.-H. Yim, M. R. Baklanov, D. W. Gidley, H. Peng, H.-D. Jeong, and L. Sun Pu, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(26), 8953–8959.
- [29] C. V. Nguyen, K. R. Carter, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. L. Jaffe, R. D. Miller, J. F. Remenar, H.-W. Rhee, P. M. Rice, M. F. Toney, M. Trollsås, and D. Y. Yoon, *Chem. Mater.*, 1999, **11**(11), 3080–3085.
- [30] J. L. Hedrick, C. J. Hawker, R. D. Miller, R. Twieg, S. A. Srinivasan, and M. Trollsås, *Macromolecules*, 1997, **30**(24), 7607–7610.
- [31] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, and L. Nicole, *Chem. Mater.*, 2008, **20**(3), 682–737.
- [32] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, and E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(27), 10834–10843.
- [33] M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**(17), 7941–7942.
- [34] M. Ogawa, *Chem. Commun.*, 1996, pp. 1149–1150.
- [35] Y. F. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. L. Gong, Y. X. Guo, H. Soye, B. Dunn, M. H. Huang, and J. I. Zink, *Nature*, 1997, **389**(6649), 364–368.
- [36] D. Grosso, F. Cagnol, G. Soler-Illia, E. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, and C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**(4), 309–322.
- [37] S. Besson *Films organisés de silice mésoporeuse : synthèse, caractérisation structurale et utilisation pour la croissance de nanoparticules* PhD thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France, 2002.
- [38] R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki, *Chemical Reviews*, 1995, **95**(5), 1409–1430.
- [39] M.-H. Jo, J.-K. Hong, H.-H. Park, J.-J. Kim, S.-H. Hyun, and S.-Y. Choi, *Thin Solid Films*, 1997, **308-309**, 490–494.

- [40] M.-H. Jo, J.-K. Hong, H.-H. Park, J.-J. Kim, and S.-H. Hyun, *Microelectron. Eng.*, 1997, **33**(1-4), 343–348.
- [41] Y.-G. Zhao, W.-K. Lu, Y. Ma, S.-S. Kim, S. T. Ho, and T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(19), 2961–2963.
- [42] *IPC InterNational Technology Roadmap for Electronic Interconnections*, 2009.
- [43] A. Milella, J. L. Delattre, F. Palumbo, F. Fracassi, and R. d’Agostino, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**(6), F106–F114.
- [44] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.*, 1994, **66**(8), 1739 – 1758.
- [45] J. Widodo, W. Lu, S. G. Mhaisalkar, L. C. Hsia, P. Y. Tan, L. Shen, and K. Y. Zeng, *Thin Solid Films*, 2004, **462-463**, 213–218.
- [46] A. Grill and V. Patel, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(6), 803–805.
- [47] D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Maragno, E. Tondello, and G. Rossetto, *Chem. Vap. Deposition*, 2007, **13**(5), 205–210.
- [48] K. Robbie and M. J. Brett In *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 15, pp. 1460–1465, 1997.
- [49] K. Robbie, J. C. Sit, and M. J. Brett, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1998, **16**(3), 1115–1122.
- [50] S. R. Kennedy and M. J. Brett, *Appl. Opt.*, 2003, **42**(22), 4573–4579.
- [51] J.-Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S.-Y. Lin, LiuW., and S. A., *Nat. Photon.*, 2007, **1**(3), 176–179.
- [52] J. L. Plawsky, J. K. Kim, and E. F. Schubert, *Materials Today*, 2009, **12**(6), 36–45.
- [53] M. F. Schubert, J.-Q. Xi, J. K. Kim, and E. F. Schubert, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(14), 141115–3.
- [54] J. Kim, S. Chhajed, M. Schubert, E. Schubert, A. Fischer, M. Crawford, J. Cho, H. Kim, and C. Sone, *Adv. Mater.*, 2008, **20**(4), 801–804.

Couches poreuses de silice préparées par voie sol-gel

La synthèse de films de silice mésoporeuse structurés à l'aide de tensioactifs est maîtrisée au laboratoire PMC depuis quelques années, et a fait l'objet de plusieurs thèses consacrées à l'étude de leur structure [1, 2], ou de leur utilisation en tant que matériau hôte pour des applications photocatalytiques [3, 4]. Ces couches mésoporeuses présentent un indice de réfraction bas, mais celui-ci présente l'inconvénient d'être peu stable dans le temps. Ce chapitre présente successivement les grandes lignes du procédé de préparation de couches de silice sol-gel structurées par un tensioactif, leurs propriétés et leurs principaux défauts. Ceci conduit à proposer une nouvelle voie d'élaboration de couches poreuses de silice ayant potentiellement de meilleures propriétés. C'est cette nouvelle voie qui fait l'objet de cette thèse.

2.1 Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel a montré son intérêt depuis de nombreuses années tant pour la préparation de nanoparticules que pour celles de couches minces. Le cas particulier de la silice est très riche car selon les conditions expérimentales il est possible de préparer des films homogènes ou alors de faire croître des nanoparticules en solution.

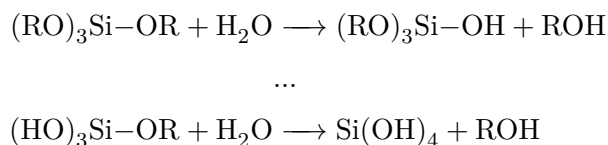
Du point de vue industriel, l'intérêt des couches sol-gel réside essentiellement dans la possibilité d'ajouter certaines fonctionnalités au matériau inorganique, soit en les structurant de manière interne avec des objets organiques ou inorganiques pouvant aller de la molécule unique à la nanoparticule [5, 6], soit en leur donnant une structure externe (rugosité, réseau) en appliquant un moule sur la couche encore fluide (procédé d'embossage) [7, 8] .

Dans les paragraphes qui suivent, le procédé sol-gel est brièvement présenté, en

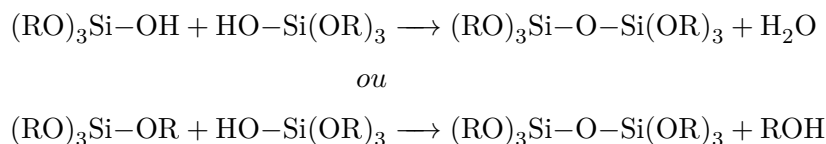
insistant sur les points qui concernent l'élaboration de couches de silice sol-gel structurées par un agent sacrificiel afin de préparer des couches poreuses.

2.1.1 Précurseurs de silice et réactivité

Les précurseurs de silice sol-gel sont, en général, des alcoxydes de silice $\text{Si}(\text{OR})_4$, où R est une chaîne alkyle. L'alcoxyde de silice le plus couramment utilisé est le tétraéthoxysilane ou TEOS, pour lequel R est un groupement éthyle. En présence d'eau, de tels précurseurs peuvent subir une ou des réactions d'hydrolyse pouvant aboutir à la formation d'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ [9, 10] :



Le précurseur ainsi hydrolysé peut ensuite subir une réaction de condensation (ou oxolation) pour former une liaison siloxane suivant les équations :



La polymérisation peut être catalysée en milieu acide ou basique. La catalyse basique favorise la réticulation de la chaîne polysiloxane et donc la production d'amas de silice dense, tandis que la catalyse acide favorise la condensation en bout de chaîne et donc la formation d'amas linéaires et peu denses [11]. De plus, le pH influence la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation comme représenté dans la figure 2.1. Ainsi, la réaction d'hydrolyse est favorisée lorsque le pH s'éloigne de la neutralité. La condensation, quant à elle, est la plus lente au niveau du point de charge nulle de la silice ($\text{pH} = 1 - 3$). Au delà d'un pH de 10, la silice est dissoute et la condensation n'a plus lieu.

D'un point de vue pratique, le TEOS non hydrolysé n'est pas miscible avec l'eau, mais le devient au fur et à mesure de l'hydrolyse. C'est pourquoi, le TEOS est généralement hydrolysé en solution dans l'éthanol. D'un point de vue industriel, ceci est problématique car l'utilisation de grandes quantités d'éthanol implique un coût élevé, des conditions de sécurité sévères, ainsi que de fortes contraintes environnementales. Il est possible

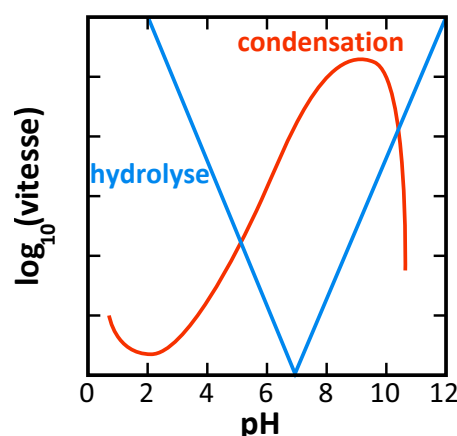


Figure 2.1 – Représentation schématique des cinétiques d'hydrolyse et de condensation du TEOS en fonction du pH (adapté de [10]).

d'effectuer l'hydrolyse du TEOS uniquement dans l'eau, mais dans ce cas, il faut être précautionneux sur les conditions de mélange, car l'hydrolyse commence alors à l'interface entre l'eau et les gouttes de TEOS. Dans ce cas, il faut toutefois garder à l'esprit que le TEOS libère toujours 4 équivalents d'éthanol lors de l'hydrolyse. Ceci peut être problématique, et sera détaillé dans le chapitre 3.

2.1.2 Dépôt de couche par voie sol-gel

En général, le dépôt d'une couche mince par voie sol-gel s'effectue en étalant sur un substrat une solution contenant le précurseur de silice hydrolysé, appelée *sol*. Le pH est choisi acide, afin de limiter la formation d'amas denses en solution, et de garantir la stabilité du sol avant le dépôt. Dans cette gamme de pH, la condensation est lente et simultanée à l'évaporation du solvant après dépôt. Ces deux processus sont, dans une certaine mesure, antagonistes vis-à-vis de la densification du réseau, car les contraintes capillaires au séchage tendent à densifier le réseau, tandis que la condensation de la silice tend à rigidifier le réseau qui peut ainsi résister aux contraintes capillaires.

Il existe de nombreux procédés pour déposer des couches de matériau sol-gel sur des substrats. Le choix du procédé est souvent dicté par la forme et surtout la taille de l'objet à revêtir (figure 2.2) :

- les procédés de trempage et de centrifugation (*dip-* et *spin-coating*) sont couramment utilisés au laboratoire sur des échantillons de petite taille. En effet, ces procédés sont relativement simples à mettre en œuvre, mais leur application sur des substrats de grande taille (plusieurs mètres carrés) est inenvisageable. Le *dip-coating* est toutefois utilisé industriellement, par exemple pour l'optique ophtalmique où les substrats font moins de 10 centimètres de diamètre.
- le procédé le plus utilisé industriellement pour le dépôt sur de grandes surfaces est le dépôt par pulvérisation (ou *spray*). Ce procédé est relativement simple : il

consiste à pulvériser le sol sous la forme de gouttelettes sur la surface à revêtir. Ce procédé est compatible également avec le dépôt de particules comme le dépôt d'un sol polymérisable. Les conditions de dépôt sont toutefois parfois difficiles à ajuster pour garantir un dépôt homogène.

- le procédé d'électro-déposition consiste à déposer une couche de métal sur une électrode *via* la réduction d'espèces en solution. Le matériau déposé doit cependant être conducteur, ce qui rend ce procédé inutilisable pour le dépôt de couches de silice.

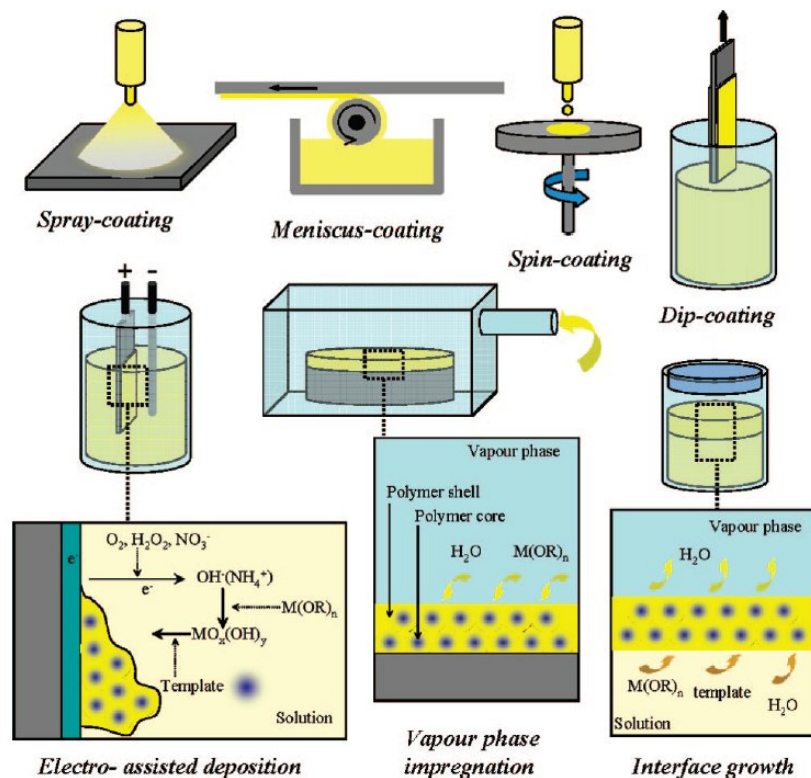


Figure 2.2 – Représentation schématique de différents procédés de dépôt de couches sol-gel (dans le cas particulier de couches structurées par un tensioactif, d'après [6]).

2.1.3 Densification lors du traitement thermique

Lors du séchage et du traitement thermique de la couche sol-gel de silice, celle-ci se densifie grâce à l'évacuation du solvant résiduel et à la polymérisation du réseau qui s'en suit. La polymérisation est thermiquement activée et l'état final de condensation de la silice est lié à la température à laquelle le matériau a été recuit (figure 2.3). Au delà de 500 °C, la condensation s'accélère jusqu'à atteindre une densité proche de celle de la silice vitreuse. Cependant, l'état de densité maximale n'est atteint qu'au delà de 1000 °C (viscous sintering, [10]).

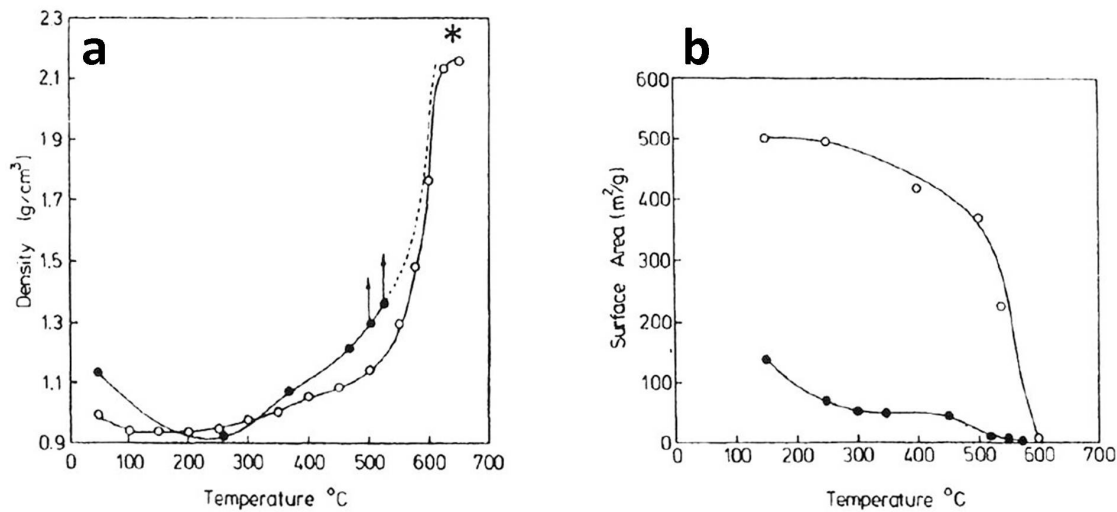


Figure 2.3 – Évolution de la densité et de la surface spécifique de monolithes \circ et de couches \bullet de silice pendant un traitement thermique à 1 °C/min ; le symbole * indique la densité du verre de même composition préparé par fusion, et \uparrow indique une densification rapide dans le temps. **a** - densité. **b** - surface spécifique BET. (extrait de [10] - p 717)

2.1.4 Texturation de couches sol-gel

Le procédé sol-gel permet d'élaborer des couches à base de silice présentant des architectures plus complexes en tirant parti des conditions d'élaboration à partir d'une solution, à basse température.

Composites minéraux Ainsi, en restant avec un système totalement minéral, il est possible de préparer des oxydes mixtes de silice avec Al_2O_3 [12], ZrO_2 [13, 14], B_2O_3 [15] ou ZnO [16], par exemple. Il faut toutefois noter qu'en raison des faibles températures d'élaboration, il est facilement observé une séparation de phases entre les différents oxydes (en particulier pour les matrices $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$) [13, 14, 16]. La précipitation d'une autre phase solide dans la silice peut aussi être réalisée avec des métaux comme l'argent [17]. Un cas particulier de ces composites consiste à incorporer des nanoparticules d'oxyde dans une matrice de silice poreuse. Cette approche permet d'immobiliser des nanoparticules actives, tout en les gardant accessibles à l'extérieur grâce à la structure très poreuse de la matrice, par exemple dans un système photocatalytique avec des particules de TiO_2 [3, 4]. La matrice de silice poreuse peut aussi servir de matrice sacrificielle pour le recuit à haute température de nanoparticules tout en limitant le frittage [18].

Structures hybrides Des matériaux composites hybrides possédant un caractère à la fois inorganique et organique peuvent être préparés, soit par la dispersion d'une entité dans une autre avec des interactions faibles entre les phases, soit en préparant des matériaux possédant des liaisons fortes (covalentes ou ioniques) entre les entités

organiques et inorganiques. L'utilisation de précurseurs sol-gel possédant une fonction organique, éventuellement polymérisable, permet de préparer des matériaux hybrides homogènes à l'échelle moléculaire [5, 19] (figure 2.4).

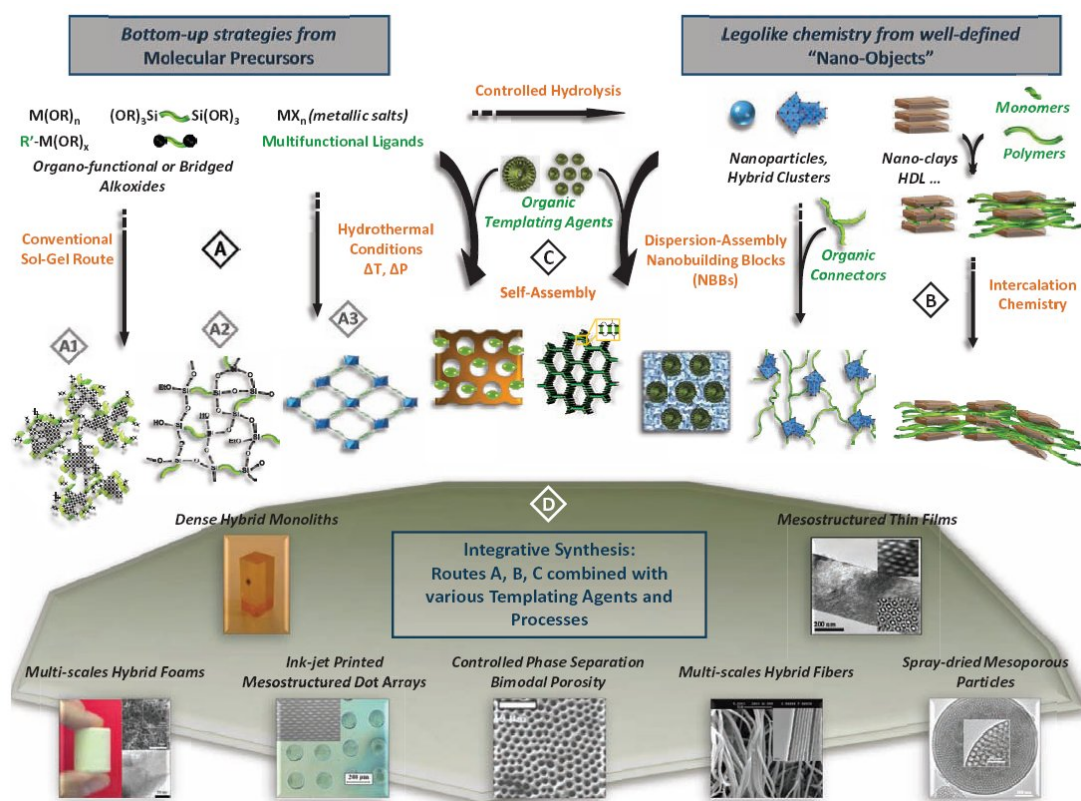


Figure 2.4 – Représentation schématique des principales approches pour préparer des matériaux nanostructurés hybrides organiques/inorganiques (d'après [20]).

Dans un matériau hybride, la partie inorganique peut permettre, par exemple, d'améliorer les propriétés mécaniques [21, 22], de modifier les propriétés optiques, magnétiques, ou physicochimiques (réactivité, catalyse, etc.) du matériau. La partie organique, quant à elle, peut aussi modifier les propriétés physico-chimiques du matériau, permettre des mises en forme particulières (par exemple sous forme de couches d'épaisseur supérieure à quelques microns) ou ajuster le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface [2]. Un cas particulier de matériau hybride décrit plus loin est la combinaison d'une matrice inorganique avec un assemblage supra-moléculaire organique comme un réseau de micelles de tensioactif [6]. Les applications de tels matériaux hybrides sont très nombreuses, et passent par le renfort mécanique, l'ajustement de propriétés tribologiques, électriques, optiques (absorption, fluorescence, etc.) et, de plus en plus, la préparation de nano-objets à visée biologique [20].

Mises en forme particulières Le procédé de dépôt par voie liquide et les propriétés rhéologiques particulières de certains matériaux sol-gel permettent de préparer des couches suivant des mises en forme particulières. Ainsi, le dépôt de matériaux sol-gel par technologie jet d'encre se développe actuellement, afin de déposer des matériaux selon des motifs prédéfinis (plots, pistes) sans qu'une étape de lithographie soit nécessaire [23]. Le plus souvent pour le moment, les structures sont déposées à partir de suspensions de nanoparticules inorganiques pour fabriquer, par exemple, des transistors [24, 25]. Il a cependant été rapporté récemment le dépôt de plots de silice mésoporeuse, à partir d'un précurseur en solution en milieu acide [26]. Cette technique semble très prometteuse, à condition de bien maîtriser la résolution spatiale et la qualité du matériau déposé (en particulier pour les matériaux conducteurs déposés à partir de nanoparticules) [27].

Une autre façon de mettre en forme les couches sol-gel est d'exploiter les propriétés rhéologiques particulières que possèdent certaines d'entre elles juste après le dépôt. En effet, si la réaction de condensation est lente ou la connectivité du réseau limitée (par exemple pour un précurseur de silice méthylé, avec 3 fonction réactives, au lieu de 4 pour l'acide silicique), la couche déposée possède les propriétés d'un liquide visqueux et il est possible de la structurer en la comprimant sous un masque. Pendant que le masque est appliqué sur la couche, le chauffage permet de poursuivre la condensation du réseau et de figer la structure [8]. Ce procédé de structuration de couches par voie sol-gel ouvre la voie à de nombreuses applications nouvelles qui combindraient la richesse des structurations à l'échelle atomique décrite plus haut avec des structures nano- ou micrométriques donnant à la couche, par exemple, des propriétés optiques ou de mouillage particulières.

2.2 Couches mésoporeuses texturées par un tensioactif

Les premiers matériaux mésoporeux synthétisés ont été des silicates et des aluminosilicates, sous forme de monolithes ou de nanoparticules [28–30]. La préparation de ces matériaux repose sur l'utilisation de micelles de tensioactif en tant qu'agent structurant et il est possible, selon la concentration en tensioactif, d'obtenir des phases micellaires organisées (figure 2.5).

La préparation de couches poreuses de silice structurées par du tensioactif a été ensuite rendue possible dans la seconde moitié des années 1990 [33–35], conjointement au développement du concept d'auto-organisation du tensioactif induite par l'évaporation du solvant (*Evaporation Induced Self Assembly*, EISA)[1, 35, 36]. Ce principe, représenté sur la figure 2.6, décrit l'organisation de la phase tensioactive couplée à la formation du réseau de silice sol-gel pendant l'évaporation du solvant au cours du dépôt (par *spin-* ou *dip-coating* bien souvent). En général, la concentration en tensioactif est inférieure à la concentration micellaire critique dans le sol, et c'est l'augmentation de la concentration du tensioactif pendant l'évaporation couplée aux interactions significatives entre molécules

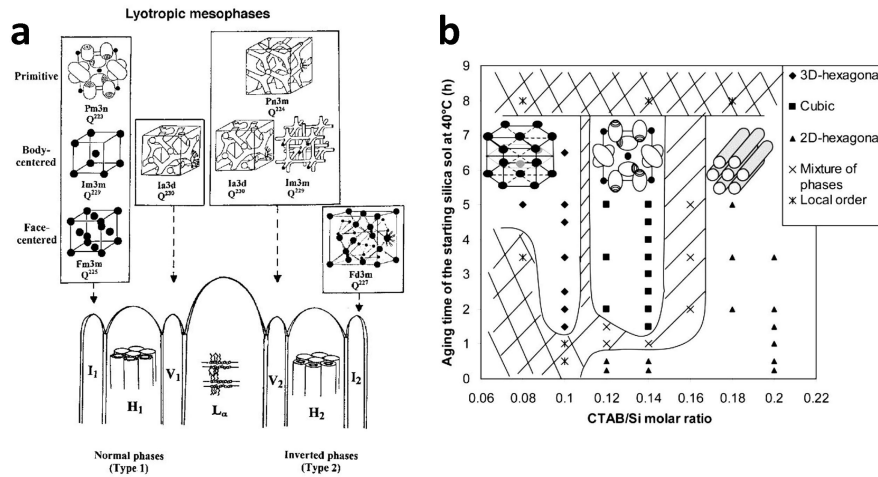


Figure 2.5 – **a** - Diagramme des phases cristal liquide lyotrope en solution (d'après [31]). **b** - Diagramme de phase pour des couches de silice structurées par du CTAB (d'après [32]).

tensioactives et oligomères de silice qui provoque l'apparition de la phase lyotrope [37].

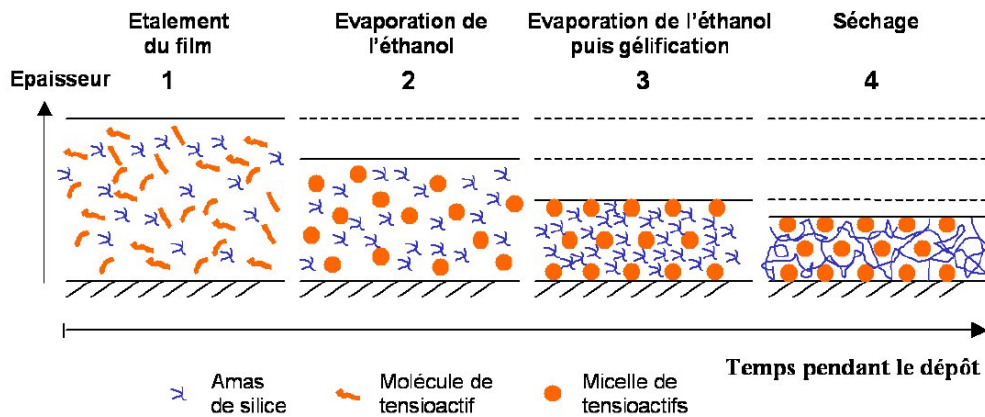


Figure 2.6 – Représentation schématique de l'organisation des molécules de tensioactif et de la formation du réseau de silice durant le séchage au cours du dépôt par *spin-coating* (d'après [1]).

La phase tensioactive peut ensuite être éliminée pour créer la couche poreuse de silice par lavage avec un solvant [38–40], par extraction au dioxyde de carbone supercritique [41, 42], par un traitement UV-ozone [43, 44], par destruction du tensioactif par un traitement plasma [45] ou par calcination à une température supérieure à 300 °C [1, 36, 46].

Tensioactifs Les couches mésoporeuses peuvent être préparées en utilisant des tensioactifs de nature différente, avec comme dénominateur commun une interaction forte entre la partie hydrophile du tensioactif et la silice en formation. Cette interaction peut être obtenue avec un tensioactif cationique du type alkyl-triméthylammonium (le plus répandu étant le CTAB ou bromure de cétyl-triméthylammonium) [47–51], ou avec un

copolymère à blocs de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) et poly(oxyde de propylène) (PPO) [51–54] qui interagit avec la silice par son bloc PEO [55, 56]. Le choix du tensioactif et l'ajout éventuel d'un agent de gonflement des micelles permettent d'ajuster la taille de pores comprise, en général, entre 2 nm et 15 nm pour des couches de silice poreuse. La plus grande taille de pores rapportée pour de la silice mésoporeuse est 30 nm [57], dans le cas de nanoparticules de silice mésoporeuse.

Contrôle des paramètres : épaisseur et indice de réfraction Le contrôle des paramètres déterminants pour les couches poreuses tels que l'épaisseur, l'indice de réfraction (c'est-à-dire la fraction volumique de pores) et l'organisation de la porosité n'est pas trivial, et chacun des paramètres varie conjointement lorsque la formulation du sol ou les conditions expérimentales sont modifiées. Par exemple, la structuration d'une couche de silice par le CTAB permet de préparer des matériaux présentant des structures poreuses variées, mais cette modification s'accompagne d'une variation de l'indice de réfraction et du retrait au traitement thermique (donc de l'épaisseur finale) (figure 2.7).

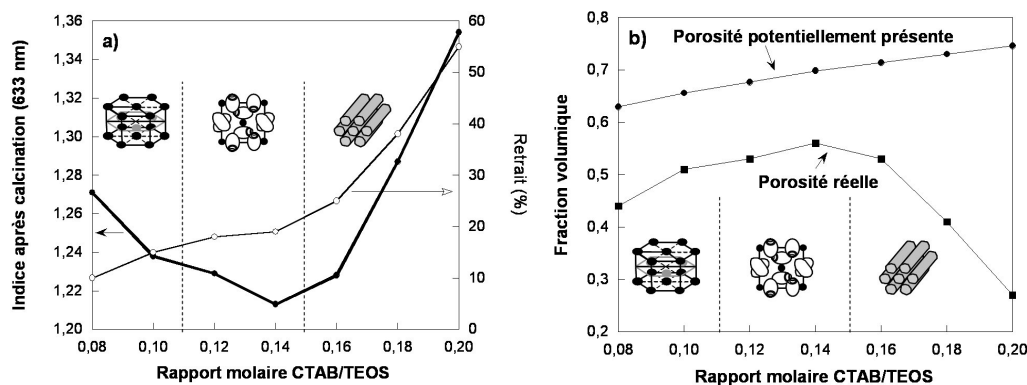


Figure 2.7 – **a** - Indice et retrait des films après calcination de couches mésoporeuses structurées par du CTAB, en fonction du rapport molaire CTAB/TEOS. **b** - Comparaison de la porosité effectivement présente dans les films, déterminée par la valeur de l'indice, et de la porosité potentielle (sans retrait) (d'après [2]).

Ainsi, pour un rapport tensioactif sur précurseur de silice donné, qui conditionne une structure de porosité et un indice de réfraction, un ajustement spécifique de l'état de dilution total doit être effectué pour ajuster l'épaisseur de couche déposée [58]. Si l'on souhaite déposer une couche similaire, mais par exemple d'indice de réfraction différent, le processus d'ajustement est à effectuer une nouvelle fois, et l'organisation de la porosité peut être différente. Le problème est, en fait, encore plus complexe, car la concentration totale de la solution ainsi que son vieillissement influencent l'organisation de la porosité [53].

2.3 Instabilités des couches mésoporeuses

2.3.1 Recuits

La silice sol-gel atteint son état de densité élevée lors d'un recuit aux environs de 1000 °C, et l'on peut envisager de recuire une couche sol-gel à des températures approchant cette valeur afin de lui conférer une plus grande stabilité mécanique et chimique. Cependant, le processus de densification d'une couche sol-gel mésoporeuse lors du recuit s'accompagne d'une densification de tout le matériau poreux, c'est-à-dire d'une diminution de la fraction volumique de pores (figure 2.8). Ainsi, la fraction poreuse d'une couche structurée avec un copolymère à blocs (PE6800, taille de pores 5 nm environ) passe de 50 % à moins de 40 % lorsque la température passe de 300 °C à 800 °C. Au delà, la porosité est presque totalement perdue lorsque l'on atteint 1000 °C.

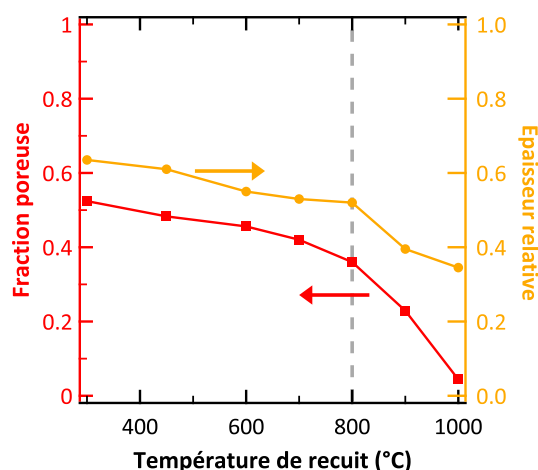


Figure 2.8 – Évolution de la fraction volumique de pores et de l'épaisseur de couches mésoporeuses structurées par du PE6800 présentant une structure cubique (d'après [59]). La ligne verticale représente la température au delà de laquelle la porosité commence à disparaître presque totalement.

Même si ces températures sont totalement hors de portée dans le cadre des applications verrières, l'on peut noter que l'obtention d'une structure mésoporeuse avec une silice la plus dense possible est compromise par ce fort retrait au traitement thermique.

2.3.2 Instabilité d'indice de réfraction

La grande surface spécifique des couches de silice poreuse augmente de manière conséquente leur interaction avec l'environnement. Si cette augmentation est un avantage certain pour les applications liées à la catalyse, celle-ci s'avère dramatique pour les applications en optique et en électronique. Ainsi, ces couches sont facilement polluées, soit durant le procédé d'élaboration [60, 61], soit durant l'utilisation, et le caractère bas indice de réfraction est perdu (figure 2.9).

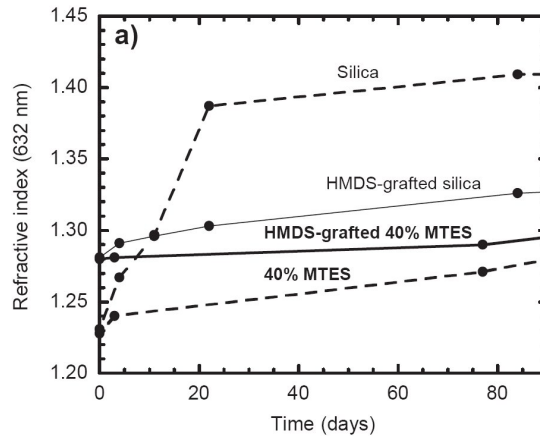


Figure 2.9 – Évolution de l'indice de réfraction de couches mésoporeuses structurées par un copolymère à bloc, avec une matrice hybride(40 % MTEOS) ou non (silica) et fonctionnalisées ou non par du HMDS(d'après [62])

Une autre source de perte de performances est la condensation capillaire d'eau atmosphérique dans la totalité ou une partie des pores si ceux-ci sont ouverts sur l'atmosphère, et dans ce cas le bas indice de réfraction est également perdu. En effet, au delà d'une certaine pression partielle d'eau dans l'air, les pores se remplissent soudainement et complètement d'eau [63, 64]. Le lien entre cette pression partielle et la taille de pores est donné par l'équation de Kelvin et ce point particulier sera traité plus précisément dans le chapitre 4. Pour contrer la condensation capillaire d'eau atmosphérique dans les pores en déplaçant le phénomène vers les plus hautes humidités relatives, certaines équipes ont envisagé de rendre la surface des pores hydrophobe, soit en utilisant un précurseur méthylé (le méthyl triéthoxysilane, MTEOS) [62, 65], soit en réalisant une étape supplémentaire de fonctionnalisation de la surface des pores par du hexaméthylidisilane (HMDS) [66, 67]. (figures 2.9 et 2.10). Cet approche a rencontré un certain succès, mais pas suffisant pour assurer une totale stabilité.

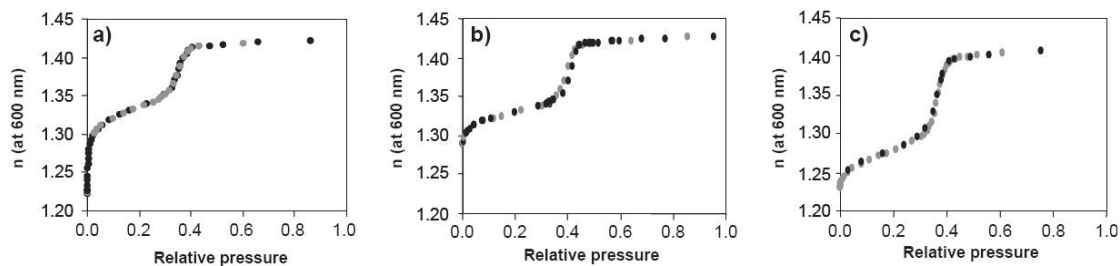


Figure 2.10 – Isothermes d'adsorption d'éthanol dans des couches mésoporeuses structurées par le CTAB de structure hexagonale 3D, avec une matrice de silice non fonctionnalisée (a), ou fonctionnalisée par du HMDS (b), ou une matrice hybride(40 % MTEOS) (c)(d'après [62]).

2.3.3 Mécanique

De manière générale, les matériaux poreux, quel que soit leur mode d'élaboration, présentent des propriétés mécaniques dégradées par rapport au matériau massif. Ceci pose un problème de taille à l'utilisation des couches poreuses, car celles-ci peuvent subir des dégradations importantes durant les étapes de fabrication qui suivent le dépôt de la couche (polissage mécanique des circuits électroniques, encapsulation sous la forme de module photovoltaïque), et ensuite durant leur utilisation. Ceci est particulièrement vrai pour les modules photovoltaïques pour lesquels la couche poreuse est alors exposée vers le ciel.

La figure 2.11 rassemble des résultats de mesure de module d'élasticité obtenus dans des études différentes sur plusieurs matériaux poreux décrits dans le chapitre précédent. Il apparaît que le module d'Young décroît de manière exponentielle avec la fraction poreuse pour la plupart des matériaux poreux analysés, et qu'il peut y avoir jusqu'à un ordre de grandeur d'écart de module entre deux matériaux de même constante diélectrique. L'architecture du matériau semble ainsi affecter différemment ses réponses optique et mécanique, ce qui ouvre la voie à une optimisation de la structure.

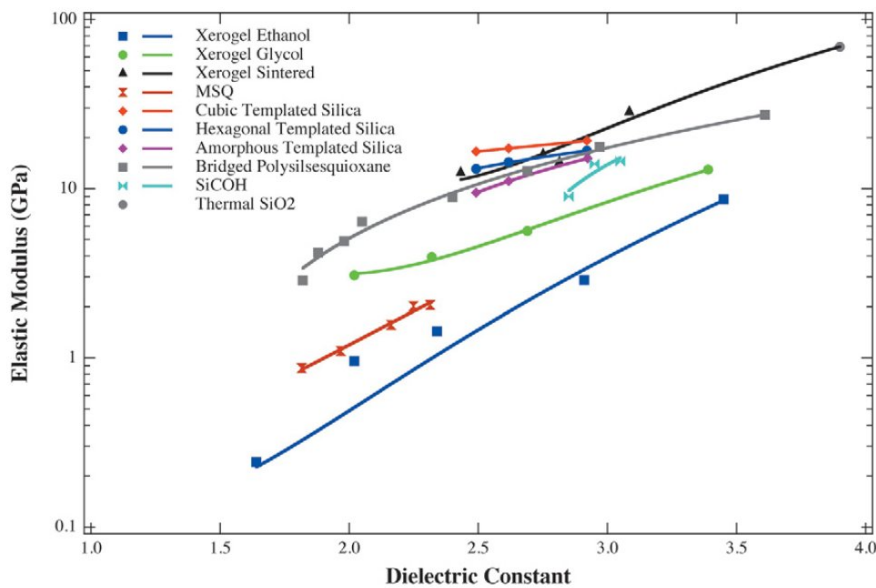


Figure 2.11 – Évolution du module d'Young de matériaux poreux issus de différentes voies d'élaboration (d'après [68])

Il est rapporté cependant un effet bénéfique de l'organisation de la porosité et de la faible taille des mésopores sur les propriétés mécaniques [69]. Miyoshi *et al.* ont, par exemple, prédit grâce à des calculs par éléments finis un léger gain au niveau des propriétés mécaniques selon le caractère organisé ou non de la porosité, et même selon le type d'organisation [70–73]. Certains travaux expérimentaux décrivent également une

augmentation du module d'Young quand la porosité est organisée. [74, 75]

2.4 Stratégie d'élaboration de couches poreuses de silice sol-gel

Les paragraphes précédents ont ainsi permis de présenter les principaux inconvénients des couches sol-gel poreuses structurées par un tensioactif :

- la taille de pores inférieure à 30 nm implique une stabilité limitée de l'indice de réfraction, car l'eau atmosphérique peut subir le phénomène de condensation capillaire dans la porosité et faire remonter l'indice de réfraction de manière importante. Cet argument est indépendant du matériau poreux, et concerne presque uniquement *la géométrie* de la porosité (même si l'énergie de surface, liée à la fonctionnalité de surface, a son importance pour déterminer le seuil de condensation capillaire).
- bien souvent la mésoporosité, qui est l'empreinte des micelles de tensioactif, est complétée par une part plus ou moins importante de microporosité dans les murs de silice. Cette microporosité est très vite remplie (eau atmosphérique ou pollution) et ne participe pas à faire baisser l'indice de réfraction de la couche. Cependant, la dégradation des propriétés mécaniques de la couche est fonction de la porosité *totale* de la couche, c'est-à-dire de la mésoporosité *et* de la microporosité.

Ainsi, une couche poreuse à bas indice de réfraction présentant des propriétés optimales doit posséder des pores de taille suffisamment élevée pour éviter la condensation capillaire, et ne pas posséder d'autres pores de taille trop faible qui dégraderaient les propriétés mécaniques plus que nécessaire.

Utilisation de billes de polymère en tant que porogène Afin de générer des pores d'un diamètre supérieur à 30 nm dans de la silice sol-gel, il faut utiliser un porogène sacrificiel autre que des micelles de tensioactif. Pour cela, il est possible d'utiliser des nanoparticules organiques déjà formées et de les calciner dans une seconde étape pour libérer la porosité. La préparation de dispersions aqueuses de nanoparticules organiques (latex) sera présentée dans le chapitre 3.

Quelques travaux rapportent d'ores et déjà la préparation de matériaux poreux synthétisés par voie sol-gel utilisant des latex en tant que porogène, faisant suite aux travaux d'Ayral *et al.* concernant la préparation de couches poreuses de silice à partir de billes de silice de 10-30 nm de diamètre et de billes de polystyrène de 200 nm de diamètre (figure 2.12-a et b) [76]. Une approche très similaire a été reprise plus récemment pour préparer des couches hydrophobes exploitant la double rugosité induite par les deux tailles de particules [77] (figure 2.12-c et d). Un autre travail rapporte le dépôt par dip-coating

en une seule étape, d'une couche sous forme d'opale inverse à matrice Pt–SnO₂ pour la détection de gaz [78](figure 2.13).

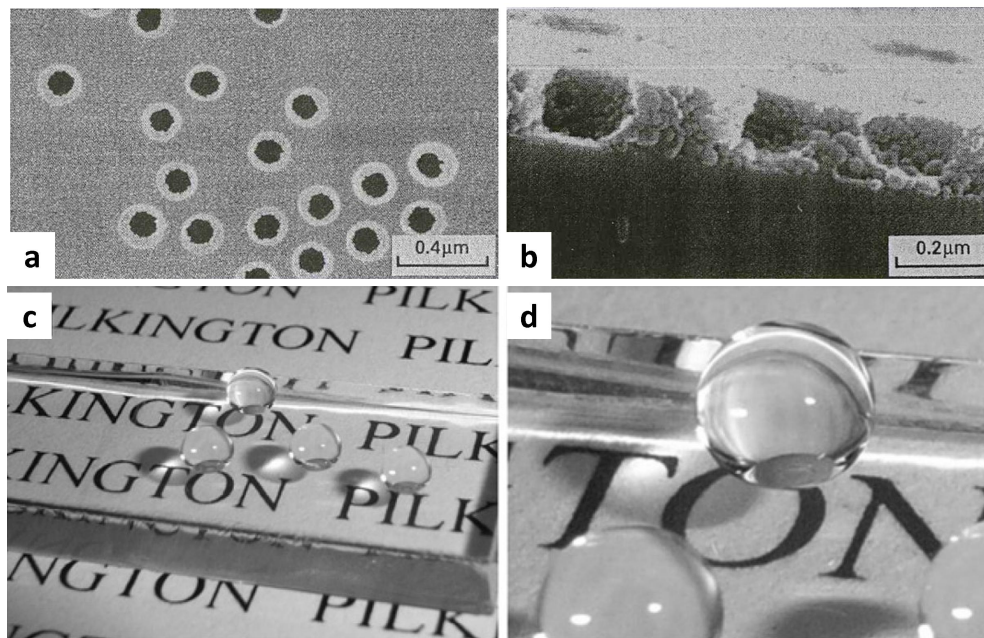


Figure 2.12 – **a et b** - Clichés de microscopie électronique à balayage de couches de silice structurées par un latex, préparées à partir de billes de silice de 30 nm et de billes de polystyrène de 200 nm (tiré de [76]). **c et d**- Clichés photographiques de substrats de verre revêtus d'un revêtement hydrophobe préparé de la même manière, puis fonctionnalisés par des chaînes fluorées (tiré de [77]).

Une grande partie des travaux rapportant l'utilisation de latex en tant que porogène découpent, en général, le dépôt du latex et le dépôt de la phase inorganique. Dans ce cas, les billes de polymère sont déposées par sédimentation pour former un réseau organisé de sphères (cristal colloïdal), ou non organisé [79–81]. Ce réseau est séché puis le sol inorganique est infiltré dans la structure avant une dernière étape de calcination. Ce découplage permet de créer une structure macroporeuse avec de nombreux matériaux et pour des applications variées [82] : SiO₂–CaO pour la reminéralisation des implants orthopédiques [83], SnO₂ en tant que détecteur de gaz [84], LiFePO₄ en tant qu'électrode de batterie [85], voire des métaux comme de l'or pour une fonctionnalisation biologique aisée et une détection optique optimisée grâce à la structure de cristal photonique [86]. Dans le même ordre d'idée, Etienne *et al.* ont fait croître la matrice inorganique de manière électrochimique autour d'un colloïde déposé préalablement sur un substrat conducteur [87].

Une autre partie des travaux académiques rapportant l'usage de particules organiques en tant que porogène concerne l'élaboration de matériaux à porosité bimodale dont la mésoporosité est générée par des micelles de tensioactif et la macroporosité est générée par un latex. Dans ce cas, les applications visées sont également celles nécessitant une surface spécifique élevée et/ou de bonnes propriétés de transport pour la détection ou la filtration,

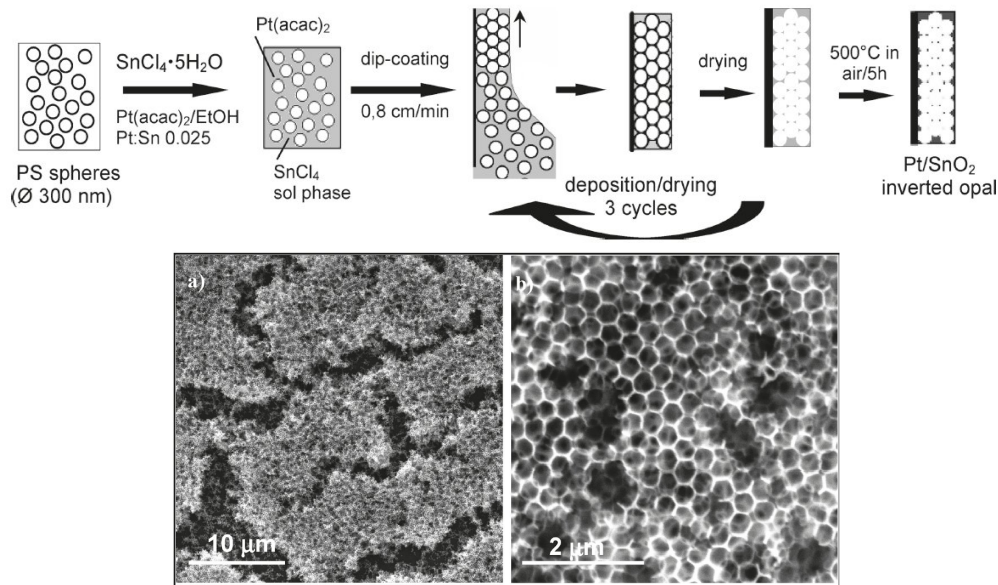


Figure 2.13 – Représentation schématique du procédé de préparation de couches de Pt–SnO₂ structurées par un latex organisé, et clichés de microscopie électronique à balayage de couches calcinées.

avec des matériaux sous forme de couches [88–93], ou de monolithes [94, 95]. Des couches possédant une porosité trimodale ont même été préparées par Sel *et al.* en utilisant deux types de tensioactifs [96] (figure 2.14). Certains travaux rapportent également l'utilisation d'autre types de nanoparticules organiques pour générer la macroporosité, par exemple du nitrate de cellulose [97] voire un monomère qui polymérise *in-situ* [98].

Enfin, des particules hybrides à cœur polymère et à coque silice peuvent être préparées en solution puis déposées ensuite sur un substrat pour générer une structure poreuse après calcination [99, 100].

Ainsi, l'utilisation de billes de polymère en tant que porogène pour la préparation de matériaux poreux est relativement répandue pour la préparation de matériaux à grande surface spécifique. Cependant, les billes de polymère sont le plus souvent utilisées soit conjointement à un tensioactif pour une porosité élevée et multimodale, soit *via* une fabrication séquentielle d'abord d'un réseau colloïdal puis du réseau poreux par infiltration de la matrice et calcination. De plus, les billes utilisées ont généralement une taille supérieure à 120 nm, ce qui induit, pour une application optique, une part substantielle de diffusion lumineuse (voir pour cela l'annexe C).

Approche spécifique pour préparer des couches à bas indice de réfraction L'approche consistant à générer la porosité dans des couches de silice sol-gel à l'aide de billes de polymère semble valide au regard de ce qui est rapporté dans la littérature. Cependant, deux points importants pour l'application en tant que revêtement antireflet, en vue dans cette thèse, ne sont pas abordés :

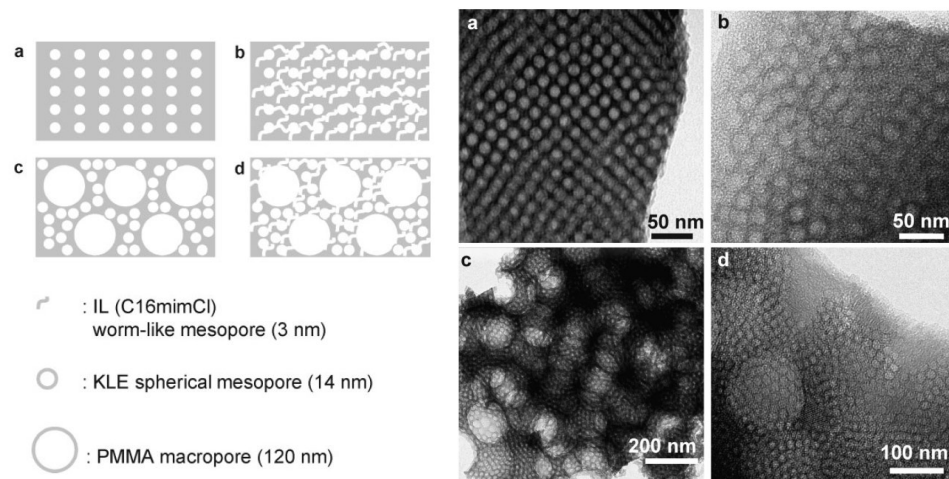


Figure 2.14 – Représentation schématique (à gauche) et clichés de microscopie électronique en transmission (à droite) des couches poreuses de silice à structure hiérarchique préparées par Sel et al. : **a** - Grands mésopores sphériques. **b** - Petits mésopores désordonnés et grands mésopores. **c** - Grands mésopores et macropores. **d** - Petits mésopores désordonnés, grands mésopores et macropores (d'après [96]).

- les travaux rapportés utilisent des latex de taille élevée. Les tailles supérieures à 100 nm sont problématiques car, d'une part, les couches envisagées pour l'application antireflet doivent faire 125 nm d'épaisseur, et d'autre part, la taille de pores élevée peut induire une part substantielle de diffusion de la lumière. Il est donc nécessaire de préparer puis incorporer dans des couches sol-gel des billes de polymère possédant une taille comprise entre 30 nm et 100 nm.
- à notre connaissance, très peu de travaux rapportent la préparation de couches sol-gel structurées uniquement par un latex en une seule étape de dépôt, probablement en raison de la difficulté de disperser de manière stable un latex dans un sol inorganique. Or, un dépôt séquentiel se prête mal à une application industrielle sur de grandes surfaces. Le procédé idéal devrait consister à déposer par spray, en une étape, une couche de silice structurée par un latex en milieu acide et à calciner le polymère pour libérer la porosité.

Dans les chapitres suivants, nous nous proposons de présenter la stratégie que nous avons utilisée pour développer des couches de silice à bas indice de réfraction stables vis à vis de l'environnement et possédant des propriétés mécaniques satisfaisantes. Pour cela, une chimie d'élaboration utilisant des billes de polymère en tant que porogène a été développée, avec un dépôt simultané du porogène et de la silice sol-gel. Pour améliorer la stabilité de l'indice de réfraction, la taille des pores est augmentée au delà de 30 nm afin d'éviter la condensation capillaire d'eau atmosphérique dans les pores. De plus, une étude mécanique détaillée permet d'évaluer et de limiter la dégradation des propriétés mécaniques lors de l'augmentation de la fraction poreuse.

Bibliographie

- [1] S. Besson *Films organisés de silice mésoporeuse : synthèse, caractérisation structurale et utilisation pour la croissance de nanoparticules* PhD thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France, 2002.
- [2] M. Matheron *Films mésoporeux hybrides organiques-inorganiques : synthèse, organisation des pores et application en optique ophtalmique* PhD thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France, 2005.
- [3] E. Allain *Films composites nanoparticules de titane / silice mésoporeuse pour la photocatalyse* PhD thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France, 2005.
- [4] M. Gohin *Films photocatalytiques par voie sol-gel pour applications vitrages en intérieur* PhD thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France, 2009.
- [5] C. Sanchez, G. J. D. A. A. Soler-Illia, F. Ribot, and D. Grosso, *C. R. Chim.*, 2003, **6**(8-10), 1131–1151.
- [6] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, and L. Nicole, *Chem. Mater.*, 2008, **20**(3), 682–737.
- [7] C. Peroz, V. Chauveau, E. Barthel, and E. Søndergård, *Adv. Mater.*, 2009, **21**(5), 555–558.
- [8] A. Letailleur, J. Teisseire, N. Chemin, E. Barthel, and E. Søndergård, *Chem. Mater.*, 2010, **22**(10), 3143–3151.
- [9] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, Wiley-Interscience Publication, 1979.
- [10] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1990.
- [11] J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, EDP Sciences, 1994.
- [12] L. Bonhomme-Courty, F. Babonneau, and J. Livage, *Chem. Mater.*, 1993, **5**(3), 323–330.
- [13] D. H. Aguilar, L. Torres-Gonzalez, L. Torres-Martinez, T. Lopez, and P. Quintana, *J. Solid State Chem.*, 2001, **158**(2), 349–357.
- [14] A. Gaudon, A. Dager, A. Lecomte, B. Soulestin, and R. Guinebrethiere, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25**(2-3), 283–286.

- [15] K. Tonooka, K. Shimokawa, and O. Nishimura, *Solid State Ionics*, 2002, **151**, 105 – 110.
- [16] A. Gaudon, F. Lallet, A. Boule, A. Lecomte, B. Soulestin, R. Guinebretiere, and A. Dager, *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, **352**(21-22), 2152–2158.
- [17] L. Armelao, R. Bertoncello, and M. De Dominicis, *Adv. Mater.*, 1997, **9**(9), 736–741.
- [18] G. Mialon, M. Gohin, T. Gacoin, and J.-P. Boilot, *ACS Nano*, 2008, **2**(12), 2505–2512.
- [19] C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, and J.-P. Boilot, *Adv. Mater.*, 2003, **15**(23), 1969–1994.
- [20] L. Nicole, L. Rozes, and C. Sanchez, *Adv. Mater.*, 2010, **Published online**, DOI : 10.1002/adma.201000231.
- [21] J. Douce, J.-P. Boilot, J. Biteau, L. Scodellaro, and A. Jimenez, *Thin Solid Films*, 2004, **466**(1-2), 114–122.
- [22] N. Chemin *Propriétés mécaniques de films hybrides nanocomposites. Etude du rôle des interfaces sur le système PHEMA-Silice-Nanoparticules d'oxyde de fer*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2007.
- [23] P. Calvert, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3299–3305.
- [24] B. Y. Ahn, E. B. Duoss, M. J. Motala, X. Guo, S.-I. Park, Y. Xiong, J. Yoon, R. G. Nuzzo, J. A. Rogers, and J. A. Lewis, *Science*, 2009, **323**(5921), 1590–3.
- [25] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, and E. V. Shevchenko, *Chemical Reviews*, 2010, **110**(1), 389–458.
- [26] B. Fousseret, M. Mougenot, F. Rossignol, J.-F. Baumard, B. Soulestin, C. Boissière, F. Ribot, D. Jalabert, C. Carrion, C. Sanchez, and M. Lejeune, *Chem. Mater.*, 2010, **Article ASAP**, DOI : 10.1021/cm903713q.
- [27] T. Bakhishev and V. Subramanian, *J. Electron. Mater.*, 2009, **38**(12), 2720–2725.
- [28] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, **63**(4), 988–992.
- [29] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, **63**(5), 1535–1537.
- [30] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, and E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(27), 10834–10843.

- [31] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, and C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 529 – 543.
- [32] S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, C. Jacquiod, and J. P. Boilot, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 404–409.
- [33] M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**(17), 7941–7942.
- [34] M. Ogawa, *Chem. Commun.*, 1996, pp. 1149–1150.
- [35] Y. F. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. L. Gong, Y. X. Guo, H. Soye, B. Dunn, M. H. Huang, and J. I. Zink, *Nature*, 1997, **389**(6649), 364–368.
- [36] D. Grosso, F. Cagnol, G. Soler-Illia, E. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, and C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14**(4), 309–322.
- [37] C. Vautier-Giongo and H. O. Pastore, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **299**(2), 874–882.
- [38] Z.-L. Hua, J.-L. Shi, L. Wang, and W.-H. Zhang, *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **292**(1-3), 177–183.
- [39] D. Grosso, a. R. Balkenende, P. a. Albouy, M. Lavergne, L. Mazerolles, and F. Babonneau, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**(9), 2085–2089.
- [40] D. Grosso, A. Balkenende, P. Albouy, A. Ayral, H. Amenitsch, and F. Babonneau, *Chem. Mater.*, 2001, **13**(5), 1848–1856.
- [41] L. Huang, C. Poh, S. C. Ng, K. Hidajat, and S. Kawi, *Langmuir*, 2005, **21**(4), 1171–4.
- [42] R. van Grieken, G. Calleja, G. D. Stucky, J. a. Melero, R. a. García, and J. Iglesias, *Langmuir*, 2003, **19**(9), 3966–3973.
- [43] T. Clark, J. D. Ruiz, H. Fan, C. J. Brinker, B. I. Swanson, and A. N. Parikh, *Chem. Mater.*, 2000, **12**(12), 3879–3884.
- [44] A. Hozumi, H. Sugimura, K. Hiraku, T. Kameyama, and O. Takai, *Chem. Mater.*, 2000, **12**(12), 3842–3847.
- [45] J. M. Gomez-Vega, K. Teshima, A. Hozumi, H. Sugimura, and O. Takai, *Surf. Coat. Technol.*, 2003, **169-170**, 504–507.
- [46] M. Matheron, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, P.-A. Albouy, J. Biteau, T. Gacoin, and J. P. Boilot, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 4741–4745.

- [47] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, and G. D. Stucky, *Nature*, 1994, **368**(6469), 317–321.
- [48] Q. Huo, D. I. Margolese, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 1996, **8**(5), 1147–1160.
- [49] S. Besson, T. Gacoin, C. Jacquiod, C. Ricolleau, D. Babonneau, and J.-P. Boilot, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1331–1336.
- [50] S. Besson, C. Ricolleau, T. Gacoin, C. Jacquiod, and J.-P. Boilot, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(51), 12095–12097.
- [51] S. Besson, C. Ricolleau, T. Gacoin, C. Jacquiod, and J.-P. Boilot, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **60**(1-3), 43–49.
- [52] M. C. Bautista and A. Morales, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, **80**(2), 217–225.
- [53] S.-B. Jung, T.-J. Ha, J.-B. Seon, and H.-H. Park, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, **111**(1-3), 188–193.
- [54] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. Chmelka, and G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**(24), 6024–6036.
- [55] M. Imperor-Clerc, P. Davidson, and A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**(48), 11925–11933.
- [56] A. Khodakov, V. Zholobenko, M. Imperor-Clerc, and D. Durand, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(48), 22780–22790.
- [57] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science*, 1998, **279**(5350), 548–552.
- [58] L. C. Huang, E. K. Richman, B. L. Kirsch, and S. H. Tolbert, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **96**(1-3), 341–349.
- [59] F. Roussière *Rapport de Master : Maîtrise de la structure de couches minces mésoporeuses* Technical report, Laboratoire Surface du Verre et Interfaces et Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2006.
- [60] D. Shamiryan, M. Baklanov, P. Lyons, S. Beckx, W. Boullart, and K. Maex, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 2007, **300**(1-2), 111–116.
- [61] Y. Li, I. Ciofi, L. Carbonell, N. Heylen, J. Van Aelst, M. R. Baklanov, G. Groeseneken, K. Maex, and Z. Tokei, *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(3), 034113–6.
- [62] M. Matheron, A. Bourgeois, T. Gacoin, A. Brunet-Bruneau, P.-A. Albouy, J.-P. Boilot, J. Biteau, and P. Lacan, *Thin Solid Films*, 2006, **495**(1-2), 175–179.

- [63] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.*, 1994, **66**(8), 1739 – 1758.
- [64] J. Rouquerol, F. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press Inc, 1999.
- [65] A. Balkenende, F. de Theije, and J. Kriege, *Adv. Mater.*, 2003, **15**(2), 139–143.
- [66] S. Baskaran, J. Liu, K. Domansky, N. Kohler, X. Li, C. Coyle, G. E. Fryxell, S. Thevuthasan, and R. E. Williford, *Adv. Mater.*, 2000, **12**(4), 291–294.
- [67] J.-T. Luo, W.-F. Wu, H.-C. Wen, B.-Z. Wan, Y.-M. Chang, C.-P. Chou, J.-M. Chen, and W.-N. Chen, *Thin Solid Films*, 2007, **515**(18), 7275–7280.
- [68] J. L. Plawsky, J. K. Kim, and E. F. Schubert, *Materials Today*, 2009, **12**(6), 36–45.
- [69] R. Saxena, O. Rodriguez, W. Cho, W. Gill, J. Plawsky, M. Baklanov, and K. Mogilnikov, *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, **349**, 189–199.
- [70] H. Miyoshi, H. Matsuo, Y. Oku, H. Tanaka, K. Yamada, N. Mikami, S. Takada, N. Hata, and T. Kikkawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**(2), 498–503.
- [71] H. Miyoshi, N. Hata, and T. Kikkawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**(3), 1166.
- [72] H. Miyoshi, H. Matsuo, H. Tanaka, K. Yamada, Y. Oku, S. Takada, N. Hata, and T. Kikkawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**(3), 1161.
- [73] H. Miyoshi, K. Yamada, K. Kohmura, N. Fujii, H. Matsuo, H. Tanaka, Y. Oku, Y. Seino, N. Hata, and T. Kikkawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**(8), 5982.
- [74] C.-Y. Ting, H.-S. Sheu, W.-F. Wu, and B.-Z. Wana, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**(1), G1–G5.
- [75] H. Fan, C. Hartshorn, T. Buchheit, D. Tallant, R. Assink, R. Simpson, D. J. Kissel, D. J. Lacks, S. Torquato, and C. J. Brinker, *Nat. Mater.*, 2007, **6**(6), 418–423.
- [76] A. Ayral, C. Guizard, and L. Cot, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1994, **13**(21), 1538–1539.
- [77] Q. F. Xu, N. Wang, I. H. Smith, and K. D. Sanderson, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 655–660.
- [78] M. D’Arienzo, L. Armelao, A. Cacciamani, C. M. Mari, S. Polizzi, R. Ruffo, R. Scotti, A. Testino, L. Wahba, and F. Morazzoni, *Chem. Mater.*, 2010, **Article ASAP**, DOI : 10.1021/cm100866g.
- [79] B. Holland, C. Blandford, and A. Stein, *Science*, 1998, **281**(5376), 538–540.

- [80] B. Holland, C. Blanford, T. Do, and A. Stein, *Chem. Mater.*, 1999, **11**(3), 795–805.
- [81] B. Holland, *J. Porous Mater.*, 2003, **10**(1), 17–22.
- [82] A. Stein, F. Li, and N. R. Denny, *Chem. Mater.*, 2008, **20**(3), 649–666.
- [83] H. Yan, K. Zhang, C. F. Blanford, L. F. Francis, and A. Stein, *Chem. Mater.*, 2001, **13**(4), 1374–1382.
- [84] T. Hyodo, K. Sasahara, Y. Shimizu, and M. Egashira, *Sens. Actuators B*, 2005, **106**(2), 580–590.
- [85] C. M. Doherty, R. A. Caruso, B. M. Smarsly, and C. J. Drummond, *Chem. Mater.*, 2009, **21**(13), 2895–2903.
- [86] B. Zhao and M. M. Collinson, *Chem. Mater.*, 2010, **Article ASAP**, DOI : 10.1021/cm101146n.
- [87] M. Etienne, S. Sallard, M. Schröder, Y. Guillemin, S. Mascotto, B. M. Smarsly, and A. Walcarius, *Chem. Mater.*, 2010, **Article ASAP**, DOI : 10.1021/cm1004278.
- [88] P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B. F. Chmelka, G. M. Whitesides, and G. D. Stucky, *Science*, 1998, **282**, 2244–2246.
- [89] K. A. DeFriend and A. R. Barron, *J. Membr. Sci.*, 2003, **212**(1-2), 29–38.
- [90] Z.-Y. Yuan and B.-L. Su, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 663–677.
- [91] C. Yacou, M. L. Fontaine, A. Ayral, P. Lacroix-Desmazes, P. A. Albouy, and A. Julbe, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**(36), 4274–4279.
- [92] A. Julbe, V. Rouessac, J. Durand, and A. Ayral, *J. Membr. Sci.*, 2008, **316**(1-2), 176–185.
- [93] P. Falcaro, L. Malfatti, T. Kidchob, G. Giannini, A. Falqui, M. F. Casula, H. Amenitsch, B. Marmiroli, G. Greci, and P. Innocenzi, *Chem. Mater.*, 2009, **21**(10), 2055–2061.
- [94] F. Li, Z. Wang, N. S. Ergang, C. A. Fyfe, and A. Stein, *Langmuir*, 2007, **23**(7), 3996–4004.
- [95] S. Tao, J. Yin, and G. Li, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 4872 – 4878.
- [96] O. Sel, S. Sallard, T. Brezesinski, J. Rathouský, D. Dunphy, A. Collord, and B. Smarsly, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**(16), 3241–3250.

- [97] R. Williford, G. Fryxell, X. Li, and R. Addleman, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, **84**(1-3), 201–210.
- [98] G. L. Drisko, A. Zelcer, V. Luca, R. A. Caruso, and G. J. D. A. A. Soler-Illia, *Chem. Mater.*, 2010, **Article ASAP**, DOI : 10.1021/cm100764e.
- [99] V. Castelvetro and C. De Vita, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2004, **108-109**, 167–185.
- [100] J. A. Balmer, A. Schmid, and S. P. Armes, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**(47), 5722.

Préparation de couches poreuses de silice structurées par un latex

Les chapitres précédents ont permis de montrer l'intérêt de couches sol-gel poreuses de silice pour des applications optiques. De plus, il a été montré que certains défauts liés aux couches texturées par auto-organisation de tensioactif en particulier conduisent à explorer une autre voie de structuration utilisant des billes de polymère sacrificielles. Pour cela, une bonne maîtrise des paramètres expérimentaux, à la fois du point de vue de la matrice de silice et du point de vue du porogène sont nécessaires.

Le procédé utilisé au cours de la thèse est présenté en figure 3.1. Le mélange d'un sol de silice hydrolysé et d'une dispersion aqueuse de billes de polymère est déposé par spin-coating sur un substrat. Une dernière étape de calcination permet à la fois de densifier le réseau de silice et de calciner le polymère, pour obtenir une couche poreuse de silice.

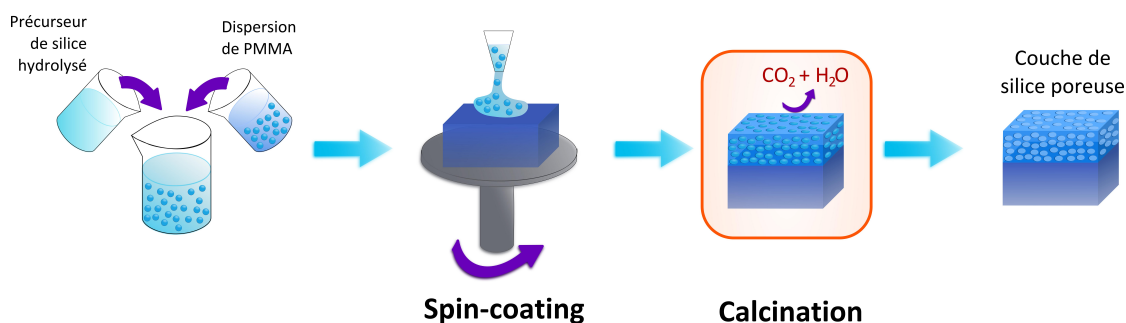


Figure 3.1 – Représentation schématique du procédé de préparation de couches poreuses de silice structurées par des billes de polymère.

Ainsi, ce chapitre présente successivement les paramètres importants pour la préparation de suspensions aqueuses de billes de polymère compatibles avec le procédé sol-gel. Ensuite, le procédé de préparation des couches poreuses ainsi que l'ajustement de leurs

propriétés sont présentés. Enfin, le point spécifique de l'étape de traitement thermique est analysé.

3.1 Préparation de latex de PMMA

Les chapitres précédents ont permis de justifier la nécessité de mettre en œuvre des dispersions de particules organiques sacrificielles de diamètre compris entre une trentaine et une centaine de nanomètres pour garantir une bonne stabilité d'indice de réfraction tout en limitant la diffusion de la lumière dans une couche d'épaisseur inférieure au micron. Il est communément admis de désigner sous le terme générique de *latex* de telles dispersions colloïdales de particules constituées de macromolécules [1].

De telles dispersions sont disponibles commercialement, mais rarement pour des diamètres inférieurs à 100 nm. De plus il est important dans le cadre de notre étude de pouvoir faire varier précisément les paramètres expérimentaux (diamètre des latex et chimie de surface en particulier). C'est pourquoi nous avons préparé nous mêmes les latex utilisés dans l'équipe de Matériaux Colloïdaux Complexes du Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation hébergé dans les locaux de l'Ecole Supérieure de Chimie Physique Électronique de Lyon. Nous avons fait le choix de préparer des latex de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) dont la température de transition vitreuse est au-dessus de la température ambiante (110 °C environ). Ainsi, ces latex correspondent à des dispersions aqueuses de billes « dures ». Le procédé de préparation de ces dispersions, ainsi que les paramètres pertinents pour ajuster la taille et caractériser la stabilité des latex sont présentés dans les paragraphes suivants.

3.1.1 Polymérisation en émulsion

La polymérisation radicalaire en émulsion fait partie des techniques les plus répandues pour la préparation de particules de polymère [2]. Généralement, la polymérisation en émulsion se déroule en trois étapes distinctes (figure 3.2) : une étape de germination des particules (I) suivie par une étape de croissance de la taille des particules en consommant le monomère (II) et enfin une étape de terminaison (III).

Germination des particules. L'état initial de la synthèse consiste en un milieu composé d'eau en tant que dispersant, de monomère (ici, le méthacrylate de méthyle, MMA), de tensioactif et d'un amorceur de polymérisation radicalaire (figure 3.3). Le MMA, peu soluble dans l'eau, se présente majoritairement sous la forme de gouttelettes microniques, stabilisées par le tensioactif, ainsi que dans des micelles. Le tensioactif utilisé est un tensioactif anionique, présent initialement dans la solution à la fois à la surface des gouttes de MMA, sous forme de micelles en solution et sous forme de molécules libres en

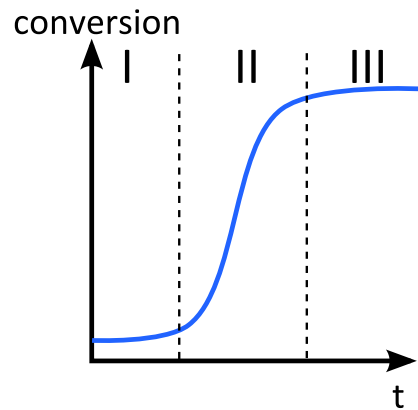


Figure 3.2 – Évolution de la conversion au cours du temps pour le procédé de polymérisation en émulsion en trois étapes : germination (I), propagation (II) et terminaison (III).

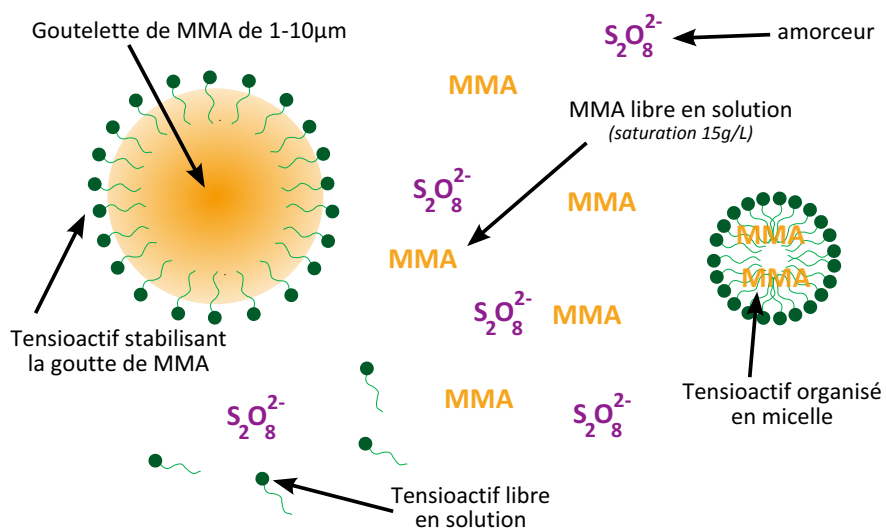


Figure 3.3 – Etat initial de la synthèse : le monomère est partiellement soluble dans l'eau et se présente sous forme de gouttelettes stabilisées par le tensioactif ou dans des micelles ; l'amorceur de polymérisation est soluble dans la phase aqueuse.

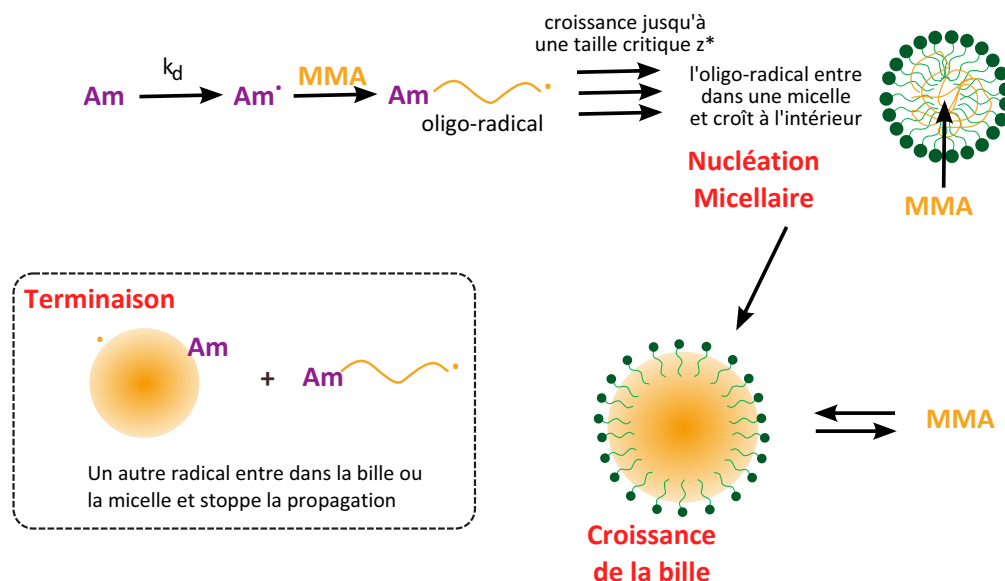


Figure 3.4 – Représentation schématique de la polymérisation : la décomposition de l'amorceur permet de générer un radical qui initie la polymérisation d'une chaîne de PMMA. Lorsque la chaîne polymère atteint une taille critique, celle-ci précipite sous la forme d'une bille, stabilisée par le tensioactif. La poursuite de la polymérisation est alimentée par les gouttelettes de monomère. La terminaison de la réaction se fait par couplage de deux radicaux.

solution. L'amorceur de radicaux, enfin, peut être thermiquement activé, ou alors être activé par une réaction d'oxydo-réduction.

Dans le procédé de polymérisation en émulsion, l'amorceur est soluble dans la phase aqueuse, et les gouttelettes de monomère hydrophobe servent de réservoir pour la croissance des particules

Le radical formé par la décomposition de l'amorceur réagit sur le monomère en phase aqueuse de façon à former un oligo-radical. Cet oligo-radical croît jusqu'à atteindre une taille critique z^* lui permettant d'entrer dans une micelle de tensioactif. On parle alors de *nucléation micellaire* (Figure 3.4). Si la quantité de tensioactif est insuffisante pour former des micelles, l'oligo-radical croît jusqu'à une taille critique $j^* > z^*$ et est alors suffisamment hydrophobe pour former une particule primaire. On parle alors de *nucléation homogène*. Si les particules primaires sont suffisamment stabilisées par du tensio-actif, elles se gonflent de monomère jusqu'à saturation. Sinon, elles s'agregent jusqu'à obtenir une stabilisation suffisante. On parle alors de *nucléation homogène coagulative*.

Période stationnaire. Au départ, comme il y a énormément de micelles, le nombre de particules est immense, puis très vite il diminue pour former des particules stables ($N_{micelles} \gg N_{particules}$ d'au moins 2 ou 3 ordres de grandeur). L'*auto-floculation* de particules qui ne sont pas suffisamment stabilisées par du tensioactif permet de resserrer la distribution de taille des particules. Pendant cette étape, les particules solubilisent aussi du monomère ce qui provoque leur gonflement.

La vitesse de polymérisation s'exprime sous la forme suivante (en $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$) :

$$R_p = k_p [M]_p \frac{n N_p}{N_A V}$$

- k_p : constante de vitesse de propagation ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
- $[M]_p$: concentration en monomère dans la particule (mol m^{-3})
- n : nombre moyen de radicaux par particule
- N_p : nombre de particules dans le réacteur
- N_A : nombre d'Avogadro (mol^{-1})
- V : volume du réacteur (m^3)

Le processus d'*auto-floculation* est crucial dans le processus de croissance de billes de polymère et permet à la distribution en taille des particules de se resserrer. En effet, le nombre de particules créées en début de polymérisation est plus élevé d'un ou deux ordres de grandeur que le nombre de particules en fin de polymérisation. L'auto-floculation consiste en une agrégation limitée de particules non suffisamment stabilisées. Lorsque la couverture de la surface des particules par du tensioactif est suffisante, l'auto-floculation s'arrête. Les petites particules s'associent pour former des particules plus grosses et statistiquement la distribution en taille s'affine.

Terminaison. La polymérisation se poursuit dans les particules jusqu'à épuisement du monomère. En général, la vitesse de polymérisation décroît de manière asymptotique puisque la concentration en monomère décroît de plus en plus. Les radicaux disparaissent soit par couplage avec un autre radical (dans la particule ou provenant de la solution), soit par dismutation.

3.1.2 Stabilité colloïdale des latex

La dispersion de particules colloïdales dans un liquide est une situation métastable, car l'interface entre la phase dispersante et les particules représente un coût énergétique qui sera minimisé par la séparation macroscopique des deux phases. Dans le cas de latex de PMMA, pour lesquels le transfert de chaînes polymères par la solution est peu probable, le mécanisme principal de minimisation de l'énergie libre des interfaces sera l'agrégation des particules.

La stabilité colloïdale des latex est régie par la compétition entre les forces de répulsion entre particules dues principalement à leurs charges de surface et les forces d'attraction qui tendent à diminuer l'énergie d'interface entre les particules et le dispersant [3, 4]. Les paragraphes suivants permettent de présenter ces interactions entre particules solides.

Attraction de van der Waals. La force d'attraction de van der Waals a pour origine la différence de polarisabilité électronique entre la phase dispersée et la phase dispersante.

L'intensité de ce contraste est mesurée par la constante de Hamaker H qui a la dimension d'une énergie, valant 1 ou 2 kT pour les latex usuels.[5] Dans le cas de deux particules sphériques de rayon R séparées par une distance entre surface d , l'énergie associée aux interactions de van der Waals entre deux sphères vaut [6] :

$$W_a(d) = -\frac{H R}{12 d} \quad (3.1)$$

Répulsion induite par les charges de surface. Les surfaces des billes de PMMA sont chargées négativement en raison de l'amorceur et surtout du tensioactif anionique adsorbé à la surface. Les particules sont alors entourées d'un nuage ionique formé par les contre-ions des groupes de surface. Lorsque deux particules s'approchent l'une de l'autre, la différence de pression osmotique entre la solution et la zone de recouvrement entre les nuages ioniques induit une force de répulsion. L'expression de l'énergie associée à cette force s'écrit approximativement :

$$W_r(d) = 2\pi R \epsilon_0 \epsilon_r \Psi_0^2 \exp(-\kappa d) \quad (3.2)$$

Dans cette expression, ϵ_0 et ϵ_r sont la constante diélectrique du vide et la constante diélectrique relative du milieu dispersant. Ψ_0 est le potentiel de surface d'une particule et κ est l'inverse de la longueur d'écrantage du champ électrique dans la solution. Pour une force ionique I (e est la charge élémentaire) :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{e^2}} I^{-1/2} \quad (3.3)$$

Le potentiel de surface Ψ_0 des latex préparés pendant la thèse est en général d'environ 20 mV.

Bilan des forces. Le bilan de ces forces attractives et répulsives conduit à la théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO) qui permet d'évaluer les interactions entre particules en considérant uniquement l'attraction de van der Waals et la répulsion des couches ioniques (figure 3.5-a). À grande séparation ne subsiste que la répulsion ionique et les particules se repoussent. En revanche lorsque la séparation devient faible, les forces d'attraction de van der Waals dominent et les particules s'attirent. Il apparaît que l'intensité des interactions est de l'ordre de kT , ce qui rend la dispersion des particules métastable. Cette stabilité est contrôlée par la distance entre particules. Ainsi, d'un point de vue pratique, la préparation de latex possédant un taux de solide élevé ou des tailles de particules faibles induit une diminution de la distance entre particules qui est défavorable à la stabilité de la dispersion.

Le premier effet intéressant qui peut être analysé ici est l'effet de la force ionique sur

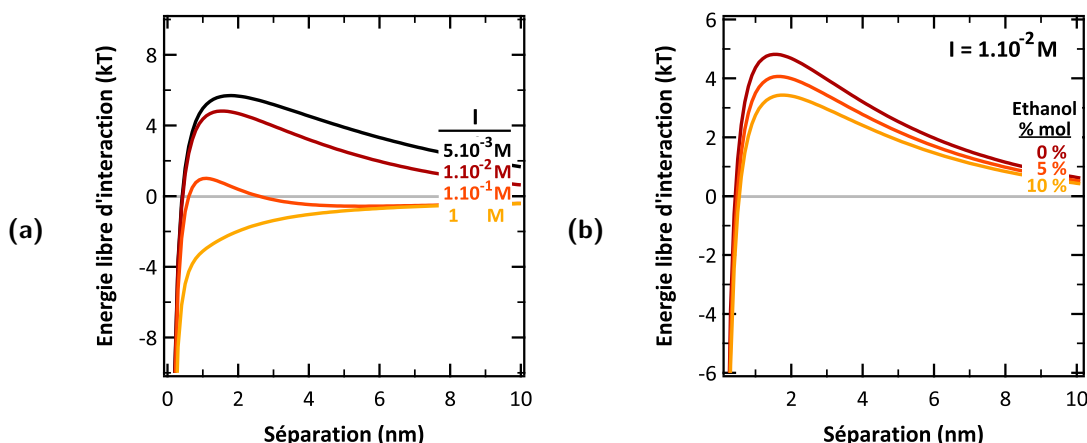


Figure 3.5 – Énergie libre combinant les répulsions ioniques et l'attraction de van der Waals en fonction de la distance de séparation pour deux particules sphériques de rayon 25 nm, de constante de Hamaker 2 kT, avec un potentiel de surface de -20 mV et : **(a)** une force ionique variable entre $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et 1 M - **(b)** une concentration molaire en éthanol croissante (constante diélectrique relative d'après [7]).

la stabilité de la dispersion. En effet, dans les conditions typiques de préparation des latex qui seront présentés ensuite, la force ionique après synthèse se situe entre $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Les conditions d'utilisation avec les précurseurs inorganiques sont susceptibles de faire monter la force ionique jusqu'à deux ordres de grandeur au delà.

Lorsque la force ionique augmente, la part due aux forces répulsives dans l'énergie d'interaction diminue car la longueur d'écrantage du potentiel de surface diminue. Ainsi, la barrière de potentiel qui limite l'agrégation devient de plus en plus faible, jusqu'à devenir inexistante pour une force ionique de 1 M . La figure 3.5-b présente un autre mécanisme de dégradation de la répulsion ionique. L'ajout d'un co-solvant dans la dispersion comme de l'éthanol induit un abaissement de la constante diélectrique relative du milieu, et abaisse ainsi la barrière énergétique à l'agrégation [7, 8]. Cependant, il est très probable que d'autres mécanismes plus complexes viennent perturber dans ce cas les interactions entre billes (adsorption spécifique du co-solvant sur les particules, modification de la concentration micellaire critique du tensioactif, ségrégation à l'échelle moléculaire des molécules de solvant par exemple).

Répulsion par des macromolécules liées à la surface. La surface des latex peut être couverte de (macro-)molécules hydrophiles qui se déploient dans la solution et induisent un nouveau type de stabilisation par répulsion stérique (figure 3.6). Ces macromolécules peuvent être par exemple des chaînes greffées de manière covalente à partir de macromonomères, ou bien les branches hydrophiles d'un copolymère à blocs poly(oxyde d'éthylène) - poly(oxyde de propylène) - poly(oxyde d'éthylène) adsorbé sur la particule par sa partie hydrophobe. Le mécanisme de stabilisation est encore une fois un effet de pression osmotique : deux particules ne pourront se rapprocher qu'à condition de

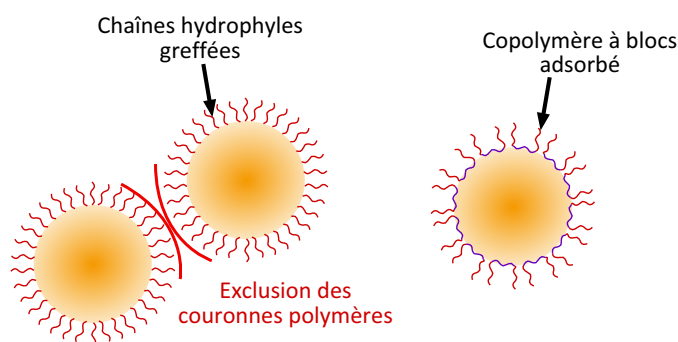


Figure 3.6 – Représentation schématisée du processus de stabilisation par des chaînes polymères déployées. Ces chaînes peuvent être greffées à la surface ou alors adsorbées par le biais d'une partie de chaîne hydrophobe.

comprimer leurs couronnes de polymère déployé en expulsant le solvant vers la solution, en s'opposant ainsi à la pression osmotique qui va dans le sens de l'hydratation.

Floculation par déplétion. Si les macromolécules liées à la surface et déployées dans la solution ont un pouvoir bénéfique sur la stabilité colloïdale, celles présentes dans la solution peuvent déstabiliser dramatiquement la suspension (figure 3.7). En effet, dans ce cas si la distance entre deux particules est plus faible que la taille caractéristique des macromolécules en solution, l'agrégation est immédiate car la couche d'eau entre particules est expulsée vers la solution par l'effet de la pression osmotique [9].

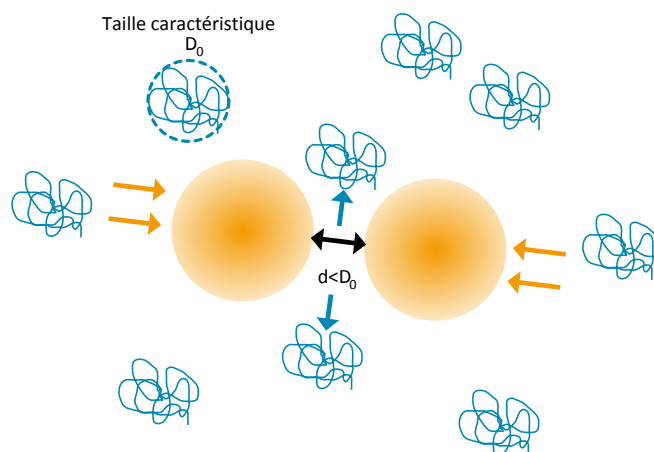


Figure 3.7 – Représentation schématisée du processus d'agrégation par déplétion : des chaînes macromoléculaires sont présentes en solution sous forme de pelotes de taille caractéristique D_0 ; lorsque la distance entre deux particules devient inférieure à D_0 , la différence de pression osmotique entre la solution et l'espace entre particules provoque l'expulsion de l'eau entre les particules et donc l'agrégation.

Ce type de floculation peut également avoir lieu lorsqu'une trop grande quantité de tensioactif est ajoutée à un latex pour le stabiliser [10]. Si la concentration de tensioactif libre en solution dépasse la concentration micellaire critique, les micelles peuvent jouer le

rôle d'agent provoquant la déplétion.

Conclusion sur la stabilité colloïdale. Les processus conditionnant la stabilité colloïdale d'un latex sont nombreux et complexes. En particulier, la petite taille proche de 50 nm et la concentration élevée (taux de solide proche de 20 %) sont relativement défavorables à la stabilité des latex. Il est possible d'envisager de stabiliser les latex avec des chaînes polymères déployées, mais ceci doit être effectué de manière très contrôlée, car l'effet contraire à celui escompté peut être rapidement obtenu. Enfin, l'incorporation du latex dans une formulation sol-gel peut apporter de nombreuses sources de déstabilisation : abaissement de la constante diélectrique, force ionique élevée, présence de chaînes polymères polysiloxanes pouvant induire de la déplétion.

3.1.3 Stratégie pour préparer des latex de petite taille

La littérature rapporte le plus souvent la préparation de latex dont le diamètre est supérieur à 100 nm. Pour l'utilisation des billes de polymère en tant que porogène dans des couches sol-gel, il est préférable, comme précisé dans les chapitre 1 et 2, de préparer des latex de diamètre compris entre 30 nm et 100 nm. Afin de pouvoir préparer des couches d'épaisseurs variables, il est également préférable de préparer des dispersions suffisamment concentrées (10 - 20% en masse). A la lumière de la discussion précédente sur la stabilité colloïdale, il apparaît que ces conditions particulières de taille et de concentration sont toutes deux défavorables à la stabilité des latex car elles ont pour effet de diminuer la distance moyenne entre particules.

Différents paramètres du procédé de préparation des latex peuvent être ajustés afin d'obtenir des latex de faible taille. Le principe général est d'augmenter le nombre de sites de nucléation de particules puis de stabiliser suffisamment les objets formés pour limiter le processus d'auto-floculation :

Tensioactif. La solution la plus immédiate pour stabiliser un plus grand nombre de particules et limiter l'auto-floculation est l'augmentation de la quantité de tensioactif. Dans une certaine mesure, *le taux de couverture* des particules par le tensioactif augmente et la taille obtenue diminue.

De manière schématique, le taux de couverture représente le rapport entre la surface de bille de latex couverte par du tensioactif sur la surface totale de billes. Pour évaluer la surface couverte par le tensioactif, une isotherme d'adsorption du tensioactif sur le latex en solution peut être mesurée, et en particulier la quantité de tensioactif adsorbée à saturation [11]. Cette quantité maximale adsorbée permet d'accéder à une surface moyenne couverte par une molécule de tensioactif et donc d'estimer un taux de couverture des billes en fonction de la quantité de tensioactif. Il faut noter que ce calcul repose sur

l'hypothèse grossière que, en dessous de la saturation, la totalité du tensioactif se trouve à la surface des billes. Le taux de couverture est donc une représentation qualitative de la stabilisation par le tensioactif.

Au delà d'une certaine quantité de tensioactif, le taux de couverture dépasse 100 % et le tensioactif en excès pourra former des micelles dans la solution. Ces micelles ne sont pas souhaitables car elles sont le site potentiel de nouvelles nucléations et peuvent provoquer une floculation par déplétion.

La dynamique d'échange du tensioactif avec la solution influence également la polydispersité de manière conséquente. Tout d'abord, si le tensioactif est très mobile, il peut désorber de la particule vers la solution et s'associer avec des molécules de tensioactif présentes et former de nouvelles micelles. Ces nouvelles micelles peuvent être le siège de nouveaux événements de nucléation. De plus, la dynamique du tensioactif entre en compte dans le processus d'auto-floculation. Pendant cette étape, le tensioactif est expulsé de la surface des particules pour permettre l'agrégation, et s'adsorbe à nouveau sur les nouvelles particules pour les stabiliser. Si la dynamique du tensioactif est trop lente, il est possible que de nouvelles étapes de floculation aient lieu avant que le tensioactif ne revienne stabiliser la particule et le latex devient plus gros, voire instable.

Amorceur. L'amorceur est introduit au début de la préparation pour créer les radicaux nécessaires à la polymérisation. Une augmentation de la quantité d'amorceur se traduit ainsi par une augmentation du nombre de radicaux créés pour amorcer la polymérisation, et donc du nombre de particules nucléées. La plupart des amorceurs sont thermiquement activés comme le persulfate d'ammonium $S_2O_8^{2-}, 2NH_3^+$, activé à 70 °C avec un rendement de 50 %. Pour augmenter encore le flux de radicaux initial, ce même amorceur peut être décomposé par une réaction d'oxydo-réduction, avec par exemple un composé du type $Na^+, -OOS-CHOH-COO^-, Na^+$, commercialisé par Brüggemann Chemical sous le nom de Brüggolit FF7 [12].

L'augmentation de la quantité d'amorceur permet d'augmenter le flux de radicaux et permet ainsi de créer un plus grand nombre de particules. Toutefois, l'amorceur et l'éventuel adjuvant redox sont généralement des sels inorganiques, et le gain associé à l'augmentation de nucléation sera contrebalancé par l'augmentation de la force ionique qui aura pour effet de déstabiliser les particules.

Réticulation du polymère. La capacité de gonflement des particules par captation du monomère en solution peut être diminuée en ajoutant au monomère un agent réticulant multifonctionnel (par exemple le diméthacrylate de triéthylèneglycol). La croissance d'objets plus petits est alors favorisée. Dans ce cas, les propriétés physico-chimiques du polymère sont modifiées telles que, la température de transition vitreuse, ainsi que le mécanisme de dégradation thermique.

Pour conclure sur la stratégie de préparation de latex de petites tailles, plusieurs leviers permettent d'agir sur la taille des particules. Cependant, comme il a été montré plus haut, le domaine de tailles, de concentration et de force ionique envisagé pour les latex est très contraignant pour la stabilité des latex. Il faut ainsi agir sur plusieurs paramètres *en même temps* pour diminuer la taille des particules, tout en étant limité par les questions de stabilité colloïdale qui favoriseront l'auto-floculation et donc l'augmentation de la taille des particules. Le phénomène d'auto-floculation étant un des moteurs pour réduire la largeur de distribution en taille des particules, la diminution du diamètre moyen des particules s'accompagne en général d'une augmentation de la polydispersité.

3.1.4 Résultats expérimentaux

3.1.4.1 Latex de différentes tailles

Différents latex de diamètre compris entre 30 nm et 80 nm ont été préparés par polymérisation en émulsion du MMA. Les détails précis des formulations et de la procédure expérimentale sont présentés en annexe B.

Les synthèses ont été effectuées à 70 °C dans un réacteur à double enveloppe équipé d'un agitateur mécanique. Dans une première étape, le dispersant (eau désionisée) et le tensioactif (Disponil FES 32 ou dodécylsulfate de sodium SDS)¹ sont introduits dans le réacteur pour subir un dégazage par bullage d'azote, et être chauffés à la température de réaction. Ce dégazage est nécessaire, car l'oxygène dissous est un piège à radicaux. Après une quinzaine de minutes, le monomère (MMA) et l'amorceur (persulfate d'ammonium $S_2O_8^{2-}, 2NH_4^+$) sont introduits en une fois dans le réacteur sous forte agitation. Le milieu réactionnel se trouble instantanément en raison de la formation des gouttes de MMA et la polymérisation commence. Après quelques minutes, les particules primaires sont formées, et le milieu réactionnel prend une coloration blanche opaque en raison de la diffusion de la lumière par les billes de polymère. L'avancement de la réaction est suivi à la fois en diffusion dynamique de la lumière pour observer la stabilisation de la taille des billes, et par mesure du taux de solide dans la dispersion pour mesurer la masse de MMA ayant polymérisé. La polymérisation est généralement finie après quelques heures. Le réacteur est alors vidé, et le latex est stocké à température ambiante.

De manière schématique, à partir de la formulation permettant d'obtenir un latex de 80 nm, un latex d'environ 60 nm a été préparé par augmentation conjointe de la quantité d'amorceur et de tensioactif, et un latex de 30 nm a été obtenu avec un amorçage redox.

1. La formule brute du SDS est $C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$, tandis que le Disponil possède une chaîne plus longue et sa formule brute est $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4SO_4^- Na^+$ (fourni gracieusement par la société Cognis). Le Disponil possède une dynamique un peu plus lente que le SDS grâce à ses maillons poly(oxyde d'éthylène), ce qui permet de limiter la polydispersité.

La figure 3.8 présente les clichés de microscopie électronique ainsi que les histogrammes de distribution en taille de particules pour les trois latex principaux qui ont été préparés. Les diamètres moyens des trois latex mesurés par diffusion dynamique de la lumière (DDL) sont sensiblement les mêmes que ceux mesurés sur les clichés de microscopie (73, 59 et 32 nm en DDL pour 67, 55 et 30 nm en microscopie). Les distributions en tailles sont suffisamment peu larges pour considérer que les trois latex ont des distributions disjointes, et que les matériaux préparés avec ces latex présenteront des tailles de pores différentes.

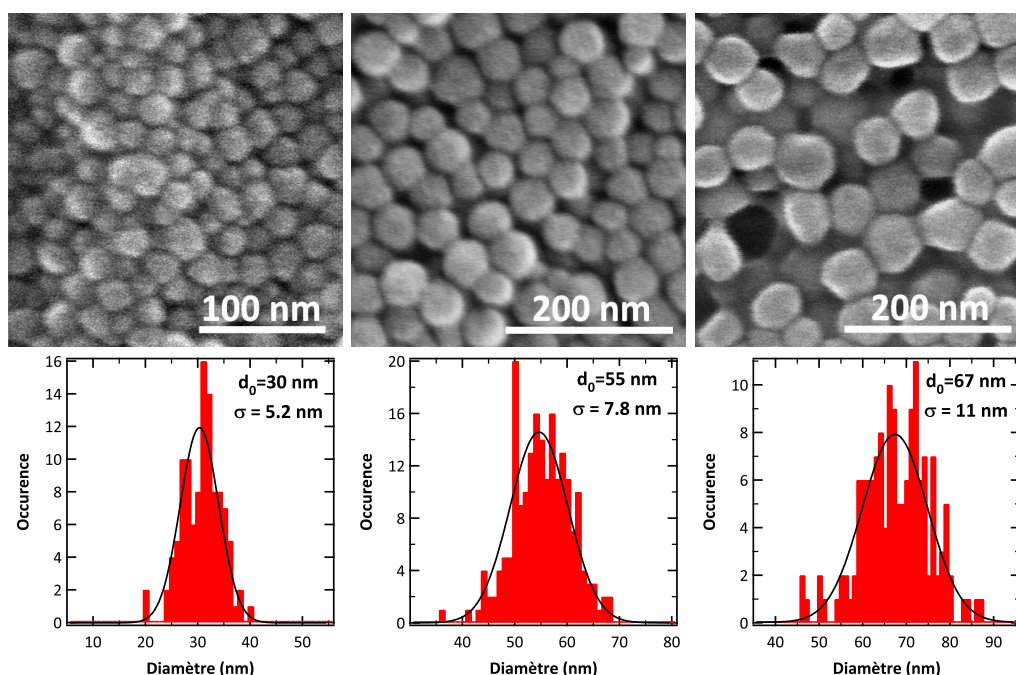


Figure 3.8 – Clichées de microscopie électronique à balayage des latex préparés et distribution de taille de particules évaluée sur les clichés (à partir de 110, 200 et 150 particules respectivement). Les distributions sont ajustées par une gaussienne dont le centre et l'écart type sont indiqués sur les graphiques.

3.1.4.2 Caractérisation de la stabilité des latex

Deux paramètres pertinents pour caractériser la stabilité colloïdale des latex sont la mesure du potentiel *zêta* ζ , pour évaluer l'intensité des répulsions ioniques, et la mesure de la concentration critique de coagulation, pour évaluer la stabilité de la dispersion vis à vis de la force ionique.

Potentiel de surface. La mesure du potentiel électrophorétique, ou *potentiel* ζ , d'une dispersion colloïdale permet d'évaluer l'intensité des répulsions ioniques entre particules en solution. Si ce potentiel n'est pas exactement le potentiel de surface Ψ_0 décrit plus haut dans le cadre de la théorie DLVO, le potentiel ζ correspond à peu près au potentiel

existant à l'extérieur de la couche de molécules de solvant et de contre-ions fortement liés à la surface des particules, appelée couche de *Stern*. Ce potentiel ζ est mesuré en évaluant la mobilité des particules dispersées dans une solution de pH déterminé entre deux électrodes à des potentiels différents. Il est à peu près le même pour les trois latex synthétisés avec $\zeta \approx -13$ mV, pour un pH de 2.5. Ce pH est représentatif de celui fixé dans le sol de silice par la suite.

Concentration critique de coagulation. La caractérisation de la stabilité d'un latex vis à vis de la force ionique se fait par mesure de sa concentration critique de coagulation (CCC). Lors de l'ajout d'un sel dans une dispersion colloïdale, la barrière de répulsion peut être suffisamment abaissée pour permettre l'agrégation. Cette agrégation s'accompagne d'une augmentation de la turbidité de la solution puisque la taille moyenne des objets augmente fortement. Lors de l'ajout d'une faible quantité de sel, l'agrégation est d'abord lente puis, si la quantité de sel augmente, la vitesse d'agrégation augmente de manière exponentielle. Au delà d'une certaine concentration en sel, l'agrégation est limitée par la diffusion des billes et la vitesse d'agrégation atteint un maximum. La concentration en sel pour laquelle la vitesse d'agrégation atteint son maximum est appelée *Concentration Critique de Coagulation* (CCC).

En pratique, la vitesse de floculation est mesurée dans un turbidimètre en ajoutant un volume donné de solution saline à différentes concentrations de sel (figure 3.9). Ensuite, le logarithme du rapport W entre la vitesse maximale de floculation v_{max} et la vitesse de floculation v , $\log(W) = \log(v_{max}/v)$, est représenté en fonction de la concentration de sel dans la solution. La concentration pour laquelle $\log(W)$ atteint 0 est la CCC. Comme attendu, l'augmentation du taux de couverture des billes par du tensioactif permet d'augmenter la CCC jusqu'à des valeurs proches de 1M. Il semble que le taux de couverture soit le paramètre prédominant pour la stabilité colloïdale des latex qui ont été préparés, alors que la taille des latex diminuant, la distance moyenne entre billes diminue, ce qui est défavorable pour la stabilité.

Tableau 3.1 – Tableau récapitulatif des propriétés des latex préparés. Le taux de couverture T_c est calculé en prenant en compte une surface couverte par une molécule de tensioactif valant 90 \AA^2 . Les CCC sont mesurées avec MgCl_2

Diamètre(nm)	Taux de solide (%)	T_c	ζ (mV)	CCC (mol.L ⁻¹)
77	21.56	0.37	-13 env.	0.017
59	22.33	0.81	-13 env.	0.13
32	22.14	1.73	-13 env.	0.9

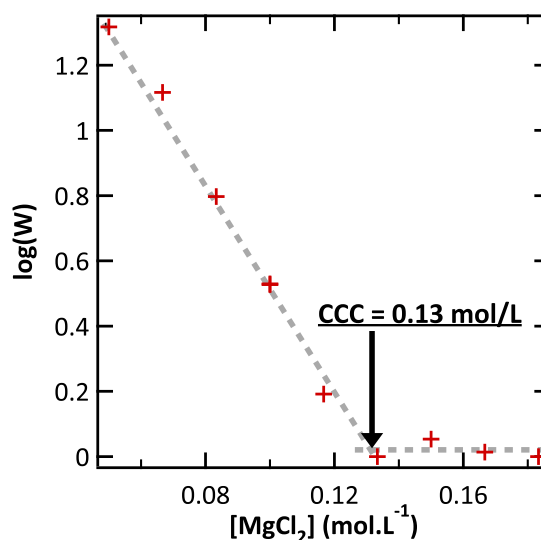


Figure 3.9 – Exemple de représentation graphique de la vitesse de floculation pour la détermination de la CCC. La vitesse de floculation augmente de manière logarithmique avec la concentration de sel, jusqu'à atteindre un maximum. Le graphique représente l'évolution du rapport de la vitesse maximale de floculation sur la vitesse de floculation. La concentration de sel pour laquelle $\log(W)$ s'annule est la CCC.

3.1.5 Conclusion sur les latex

Cette première partie de chapitre a permis de présenter les détails les plus importants concernant la préparation de latex de PMMA, et leur stabilité colloïdale. En ajustant les paramètres expérimentaux, trois latex de tailles différentes ont pu être préparés (tableau 3.1). La largeur de leurs distributions en taille est suffisamment faible pour considérer que les trois distributions sont disjointes. Les particules sont assez faiblement chargées, ce qui peut être limitant en termes de stabilité pour leur incorporation dans un sol de silice.

3.2 Préparation de couches poreuses

3.2.1 Préparation du sol de silice

Classiquement, l'hydrolyse d'un sol de tétraéthoxysilane (TEOS) en vue de déposer des couches minces est effectuée dans l'éthanol à 60 °C avec une faible quantité de solution d'acide dont le pH est compris entre 1 et 3. Cette façon de procéder permet d'obtenir de manière reproductible et rapide un sol hydroalcoolique de TEOS, complètement hydrolysé et stable pendant plusieurs jours.

Pour limiter l'aggrégation du latex lorsqu'il est ajouté au sol de silice, il est important de limiter la quantité d'éthanol en solution. L'utilisation d'un précurseur alcoxyde de

silicium comme le TEOS implique de toute manière la présence d'une grande quantité d'éthanol libérée en solution par l'hydrolyse (4 équivalents). Pour cela, le sol décrit ci-dessus subit une étape d'élimination d'éthanol, à la fois solvant et produit d'hydrolyse. La préparation du sol de silice s'effectue ainsi suivant le processus suivant :

- Hydrolyse 1 h à 60 °C d'un sol hydroalcoolique de TEOS
- Dilution du sol avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à pH = 2.5
- Élimination de l'éthanol à l'évaporateur rotatif
- Ajustement de la dilution finale du sol avec la solution d'HCl à pH = 2.5

Cette façon de procéder permet d'obtenir un sol de TEOS totalement hydrolysé, dans l'eau, à un pH de 2.5, avec une très faible teneur en éthanol. Des mesures de RMN du ^1H ont permis de mesurer la quantité d'éthanol résiduel à environ 5 % en masse. Un contrôle en RMN du ^{29}Si permet de montrer que le précurseur de silice est complètement hydrolysé et présent principalement sous la forme d'unités Q_2 et Q_3 (figure 3.10)[13, 14].

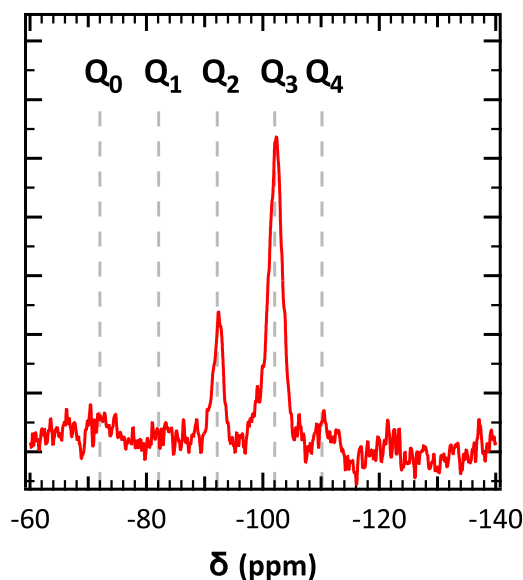


Figure 3.10 – Spectre RMN liquide du ^{29}Si du sol de silice après l'étape d'évaporation d'éthanol et l'ajustement de la dilution à 3 mol.L^{-1} . Les positions des signaux correspondant aux unités Q_i sont précisées, correspondant à un précurseur silicium totalement hydrolysé et participant à i liaisons siloxanes. (Spectromètre TecMag Apollo 360 71.54 MHz, sonde DOTY 7 mm, impulsion 45° , temps de répétition 10 s)

En pratique, le sol est préparé pour une concentration en silicium d'environ 3 mol.L^{-1} et utilisé dans les quelques heures suivant sa préparation. Ce sol aqueux est stable plusieurs heures, mais, à cette concentration, il forme un gel après un vingtaine d'heures à température ambiante.

3.2.2 Dépôt et calcination

Les couches poreuses sont déposées par spin-coating d'un mélange de sol de silice aqueux et d'une dispersion de PMMA. La dilution du mélange est éventuellement ajustée avec une solution d'acide chlorhydrique à $\text{pH} = 2.5$. Malgré la quantité non négligeable de tensioactif présent dans le mélange sol-latex, celui-ci mouille en général mal les substrats de verre ou silicium. Pour améliorer la qualité des dépôts en améliorant le mouillage, ceux-ci sont nettoyés par immersion 15 minutes dans un mélange piraña $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1/3. Ce traitement a pour effet de débarrasser les surfaces de leur contamination organique et de les rendre très hydrophiles. Plusieurs dépôts peuvent être effectués les uns à la suite des autres, après un rapide séchage à 100°C , afin d'obtenir des couches poreuses plus épaisses. La porosité est révélée lors d'une étape de calcination du polymère au delà de 400°C . Pendant ce traitement thermique, la silice composant le réseau minéral subit également des réactions de condensation.

3.2.3 Ajustement des propriétés des couches poreuses

Afin d'obtenir des propriétés optiques spécifiques avec les couches poreuses de silice, il est important de pouvoir contrôler finement et indépendamment leur épaisseur ainsi que leur indice de réfraction.

Épaisseur. Les couches poreuses sont déposées par spin-coating et leur épaisseur peut être estimée avec le modèle décrit par Meyerhofer [15] :

$$h_f = \left(\frac{3}{2}\right)^{1/3} \frac{C}{(1-C)^{1/3}} \left(\frac{\nu_0 e}{\omega^2}\right)^{1/3} \quad (3.4)$$

avec C le taux de solide de la solution, ν_0 sa viscosité cinématique (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), e le taux d'évaporation de la solution (en $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et ω la vitesse de rotation (en $\text{rad}.\text{s}^{-1}$).

Pour le mélange d'un sol de silice hydrolysé et d'une dispersion de PMMA, le taux de solide peut s'écrire :

$$C = \frac{m_{\text{SiO}_2} + m_{\text{PMMA}}}{m_{\text{sol}}} \quad (3.5)$$

où m_{SiO_2} et m_{PMMA} sont les masses de silice et de PMMA liées aux concentrations en silicium et en polymère dans la solution (masse totale m_{sol}).

D'après l'équation 3.4, dans la limite des faibles valeurs de C , l'épaisseur d'une couche varie linéairement avec C . En règle générale, les autres paramètres influençant l'épaisseur de la couche, la viscosité ν_0 et le taux d'évaporation e , seront considérés comme constants lors du changement de latex ou de taux de solide. Ces propriétés sont vérifiées expérimentalement (figure 3.11), puisque l'épaisseur mesurée pour des couches de taux de solide variables évolue effectivement de manière linéaire.

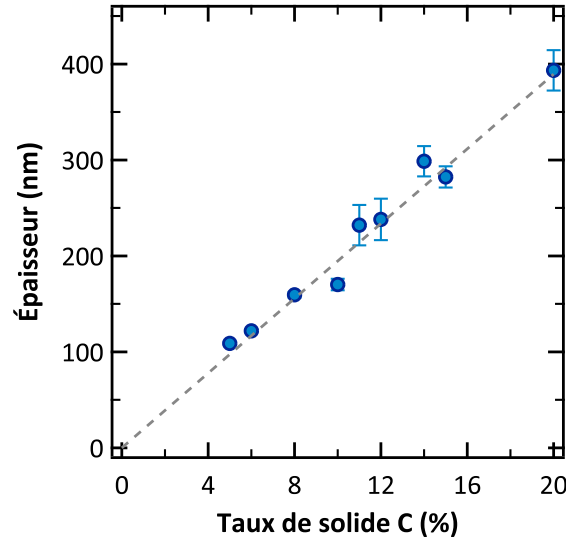


Figure 3.11 – Évolution de l'épaisseur des couches poreuses mesurée par ellipsométrie en fonction du taux de solide C pour différents latex et pour une fraction volumique de polymère constante.

Fraction volumique de pores. L'indice de réfraction est lié à la fraction volumique de pores P par l'équation du milieu effectif de Bruggeman (équation 1.8), et le facteur P peut être calculé, en première approximation, en supposant que P correspond à la fraction volumique de polymère dans le composite silicaté.

$$P = \frac{V_{PMMA}}{V_{SiO_2} + V_{PMMA}} \quad (3.6)$$

où V_{SiO_2} et V_{PMMA} sont les volumes des phases de silice et de PMMA en considérant leurs densités respectives comme 2.20 (silice vitreuse) et 1.18.

Cette façon de procéder revient à supposer que tout le polymère, et seulement le polymère, participe à créer de la porosité dans la couche de silice, car la densité de la silice prise en compte est celle de la silice vitreuse dense. Cette hypothèse n'est pas vérifiée pour les couches mésoporeuses structurées par une phase lyotrope de tensioactif, comme montré dans le chapitre 2. Les matériaux poreux préparés suivant notre méthode se comportent différemment. En effet, de manière assez remarquable, cette approche très simple pour l'évolution de la fraction volumique de pores est tout à fait vérifiée pour les couches de silice structurées par un latex (figure 3.12). La fraction volumique de pores mesurée par ellipsométrie est très proche de la fraction volumique de latex calculée avec l'équation 3.6 sur une large gamme de fractions poreuses.

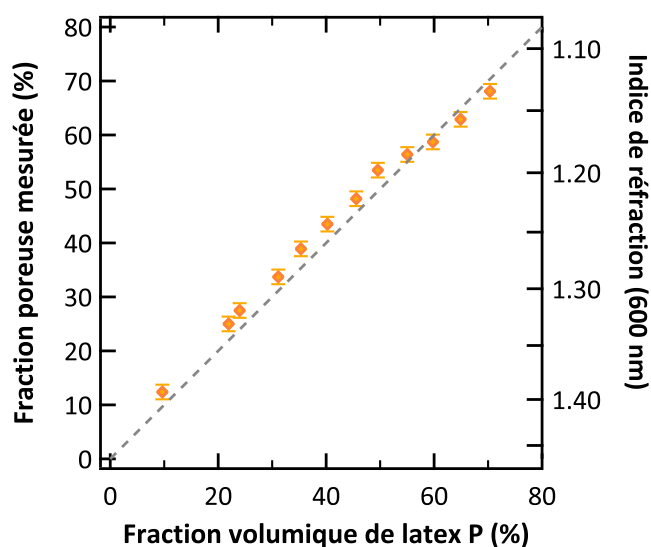


Figure 3.12 – Évolution de la fraction poreuse mesurée par ellipsométrie en fonction de la fraction volumique de latex P pour un taux de solide constant et égal à 10 %.

Avec la chimie d'élaboration mise en œuvre ici, il est ainsi très aisé de préparer une couche poreuse de silice structurée par un latex avec un indice de réfraction donné entre 1.10 et 1.45 en ajustant simplement le paramètre P en fonction de l'équation du milieu effectif de Bruggeman. Ce lien étroit entre fraction volumique de latex et fraction volumique de pore a d'autres implications en termes de structure poreuse qui seront présentées en détail dans le chapitre 4.

3.2.4 Microscopie sur les couches poreuses.

L'ajustement aisé des propriétés optiques des couches poreuses se répercute lors de l'observation directe des couches poreuses via des techniques de microscopie. La figure 3.13 représente des vues sur la tranche de couches poreuses par Microscopie Électronique à Balayage avec canon à effet de champ (MEB-FEG). Les couches présentées ont été préparées avec différents latex et différentes fractions poreuses P , mais pour un taux de solide C constant. Il apparaît que les pores sont de forme sphéroïdale avec une taille similaire à celle du porogène et répartis de manière homogène. L'apparente distribution en taille des pores visibles sur les clichés provient de la section d'une distribution aléatoire de pores monodisperses. Les couches, préparées avec un facteur C constant, ont toutes à peu près la même épaisseur, en accord avec l'équation 3.4.

La caractérisation de la topographie par Microscopie à Force Atomique (AFM) permet de montrer que les pores sont ouverts sur la surface (figure 3.14). La densité surfacique de pores évolue de manière régulière avec la fraction volumique de pores. La présence

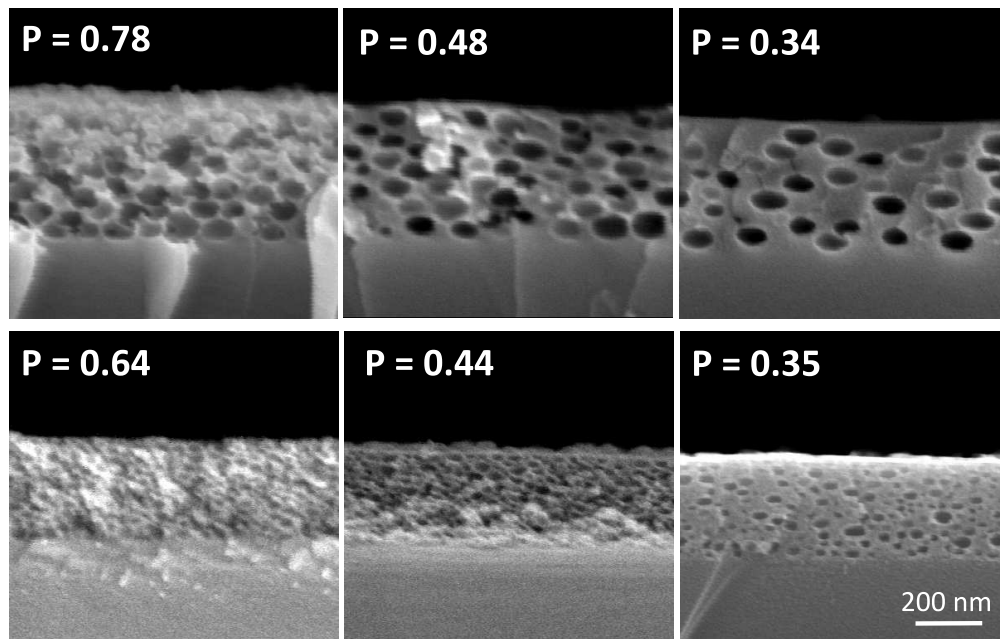


Figure 3.13 – Clichés MEB/FEG de couches poreuses avec des fractions poreuses équivalentes préparées avec des porogènes de 77 nm (haut) ou 32 nm (bas). Pour toutes les couches, le taux de solide est maintenu constant et égal à 15 %.

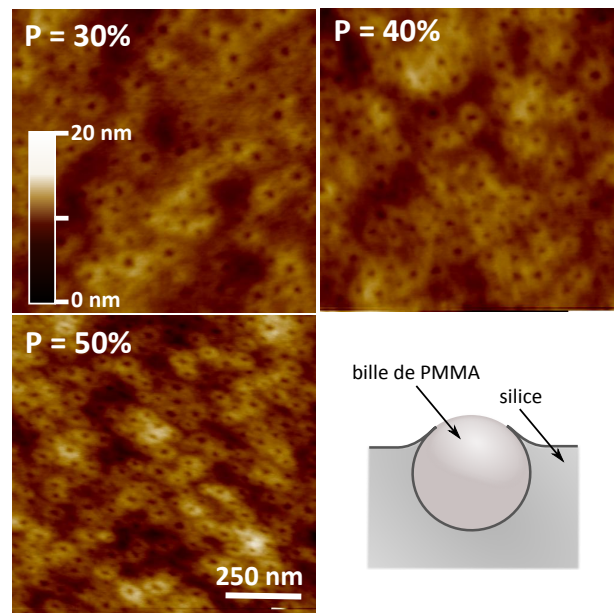


Figure 3.14 – Images de microscopie AFM de la surface de couches poreuses structurées avec un latex de 60 nm, pour une fraction poreuse P variable. Le schéma représente le mouillage de la bille de polymère par la silice avant calcination qui est à l'origine de la morphologie des bords de pores ouverts sur la surface (couronnes claires autour des pores).

quasi-systématique d'un anneau d'altitude plus élevé autour des pores de surface semble indiquer un léger mouillage des billes de polymère par la silice lors de la formation de la couche. Le relief ainsi formé est conservé, au moins en partie, après l'étape de calcination.

3.3 Traitement thermique

L'étape de traitement thermique est très importante pour des couches sol-gel car elle permet non seulement de détruire les composés organiques piégés dans la couche au moment du dépôt, mais aussi de fournir l'énergie nécessaire à la condensation du réseau de silice. L'objectif est, en général et pour peu que le substrat le permette, de faire subir à la couche un traitement thermique à la température la plus élevée possible pour s'assurer que la silice soit la plus condensée possible.

3.3.1 Dégradation thermique du latex

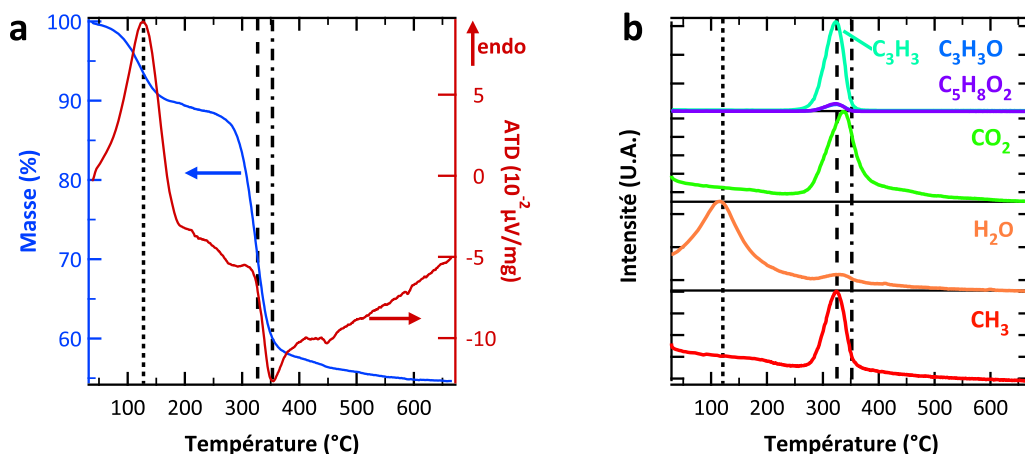


Figure 3.15 – Résultats d'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle couplée spectrométrie de masse (ATG/ATD-MS) obtenus sur monolithe composite silice-PMMA pour P = 50 % (1 K/min). **a** - ATG et ATD, les lignes pointillées correspondent au maximum de l'endotherme de perte d'eau, au point d'inflexion de la perte de masse et au maximum de l'exotherme de combustion. **b** - Profils de masse des composés volatils pendant la mesure pour les radicaux (de bas en haut) : CH₃ (m/z = 15), H₂O (m/z = 18), CO₂ (m/z = 44) puis C₃H₃, C₃H₃O et C₅H₉O₂ (m/z = 39, 55 et 100).

L'étape de calcination est nécessaire pour dégrader le latex et libérer la porosité. Afin de caractériser la décomposition du latex et la condensation du réseau de silice, une Analyse Thermogravimétrique et Thermique Différentielle couplée Spectrométrie de Masse (ATG/ATD-MS) a été effectuée. Un échantillon massif a été préparé à partir du sol contenant un latex de 60 nm (P = 50 %), puis broyé. Du point de vue de l'ATG/ATD, différents phénomènes peuvent être identifiés (figure 3.15-a) et corrélés aux gaz observés en spectrométrie de masse (figure 3.15-b) :

- De 90 °C à 200 °C, une perte de masse associée à une endotherme est observée. Ceci correspond à l'élimination de l'eau adsorbée plus ou moins fortement, conformément à ce qui est observé sur le suivi de la masse des composés volatils.
- De 300 °C à 400 °C, une perte de masse importante est observée, associée à une exotherme dans sa deuxième partie. Cette perte correspond à la calcination du latex, et l'ordre de grandeur de la masse perdue est compatible avec la fraction volumique de billes dans le matériau. En effet, la perte de masse associée à la calcination correspond à 30 % de la masse initiale, sachant qu'à 700 °C, la silice restante représente 55 % de la masse initiale. Ainsi, on peut recalculer le facteur P (equation 3.6) :

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{V_{PMMA}}{V_{SiO_2} + V_{PMMA}} \\
 &= \frac{m_{PMMA}/d_{PMMA}}{m_{SiO_2}/d_{SiO_2} + m_{PMMA}/d_{PMMA}} \\
 &= \frac{30/1.18}{55/2.2 + 30/1.18} \\
 &= 0.50
 \end{aligned}$$

La compréhension du mécanisme de décomposition est importante pour comprendre quels fragments organiques sont évacués des pores pendant le traitement thermique. En effet, selon leur type et leur taille, il sera plus ou moins simple pour les fragments de polymère de s'évacuer, et la structure poreuse de la couche pourrait être modifiée (microporosité, fissuration, etc.). Les composés suivis en spectrométrie de masse sont ceux proposés par Dakka dans ses études de décomposition thermique du PMMA [16–18]. Ainsi sont suivis le dioxyde de carbone (CO_2 , $m/z=44$) et l'eau (H_2O , $m/z=18$) produits d'une combustion complète de la matière organique, et les éventuels fragments de monomère $C_5H_8O_2$ (monomère, $m/z = 100$), C_3H_3O ($m/z = 55$), C_3H_3 ($m/z = 39$) et CH_3 ($m/z = 15$). Il est intéressant de suivre l'évolution des masses détectées en fonction des événements thermiques décrits ci-dessus. La déshydratation est bien observée sur le spectrogramme de masse entre 90 et 200 °C. L'analyse fine des masses des composés volatils montre que la dégradation du latex s'opère en deux étapes entre 300 et 400 °C. Au niveau du point d'inflexion de la perte de masse à 324 °C, ce sont les fragments de monomère qui sont les plus nombreux, et il semble que les éléments les plus lourds soient minoritaires (C_3H_3O et $C_5H_8O_2$). Dans un second temps, vers 335 °C, les produits de combustion complète CO_2 et H_2O sont observés. Le fait que ces seconds pics soient décalés par rapport au maximum de perte de masse correspond peut être à un temps de résidence un peu long des gaz dans la chambre d'ATD/ATG et donc à une combustion des fragments de monomère.

En conclusion de cette analyse détaillée de la combustion des matières organiques pendant le traitement thermique, il peut être noté que le polymère se décompose sous la forme de composés de faible masse moléculaire ($m/z < 44$) entre 300 °C et 400 °C. La même expérience a été faite sur le latex seul, et la dégradation du latex est observée vers 350 °C au lieu de 325 °C, ce qui permet de conclure à un léger effet de catalyse de la silice pour la dégradation du polymère. Les espèces formées lors de la décomposition du PMMA sont donc relativement *légères* dans le sens où ce sont des fragments de monomère. Nous pouvons donc nous attendre à ce que ces espèces diffusent relativement aisément à travers le réseau de silice, qui, de plus, n'est pas totalement condensé à 325 °C.

3.3.2 Condensation du réseau

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet de suivre à la fois la disparition du polymère et la condensation du réseau de silice au cours du traitement thermique des films. Un suivi a été effectué pour des échantillons recuits entre 100 °C et 600 °C ($P = 50\%$, figure 3.16).

PMMA Les bandes correspondant au PMMA se situent dans la gamme 1300-1800 cm^{-1} , pour les vibrations des liaisons des fonctions ester du polymère, et dans la gamme 2800-3050 cm^{-1} pour les vibrations des liaisons C-H. Comme attendu, les bandes correspondant au PMMA du latex sont présentes jusqu'à 400 °C, température au delà de laquelle le polymère est totalement décomposé.

L'état de condensation du réseau de silice peut être suivi avec différents types de bandes correspondant aux élongations des groupements hydroxyles SiO-H dans la zone 3800-3000 cm^{-1} , et celles correspondant aux vibrations du réseau de silice dans la gamme 1200-600 cm^{-1} . Le PMMA absorbe également dans le domaine 600-1300 cm^{-1} , ce qui complique le suivi des bandes du réseau de silice.

Hydroxyles La bande correspondant aux élongations des hydroxyles au delà de 3000 cm^{-1} se déplace vers les hauts nombres d'ondes avec le traitement thermique, ce qui montre la disparition progressive des hydroxyles liés par liaisons hydrogène dans des réactions de condensation [19]. Les hydroxyles réagissant en dernier sont les moins liés, pour lesquels la barrière énergétique à la condensation est la plus élevée. Après 500 °C, la quantité d'hydroxyles résiduels est faible.

De même, la bande liée à l'élongation de la liaison Si-OH située à 960 cm^{-1} diminue d'intensité au cours du traitement thermique lors de la poursuite de la condensation [19, 20].

Liaisons siloxanes Les vibrations des liaisons siloxanes Si-O-Si associées au réseau de silice se manifestent d'une façon complexe sur le spectre infrarouge. En effet plusieurs modes de vibration sont associés aux liaisons Si-O-Si, et sont actifs à des nombres d'onde différents [21] :

- Le mode TO_2 , correspondant à une élongation de l'oxygène dans le plan médian entre les deux siliciums est visible vers 810 cm^{-1} . Cette bande évolue peu durant le traitement thermique.
- Le mode TO_3 , correspondant à une élongation asymétrique des liaisons Si-O, l'oxygène restant le long d'une ligne parallèle au segment Si-Si, est la bande principale visible vers 1070 cm^{-1} . La position absolue de cette bande est rapportée comme sensible à la densification du réseau. En effet, d'après le modèle de forces centrales [20, 22–24], la fréquence du mode TO_3 est liée à l'angle intertétraédral ainsi qu'à la raideur de la liaison Si-O. Ainsi, lors de la densification, le modèle prédit que le nombre d'onde du mode TO_3 doit diminuer légèrement, ce qui est observé expérimentalement (tableau associé à la figure 3.16).

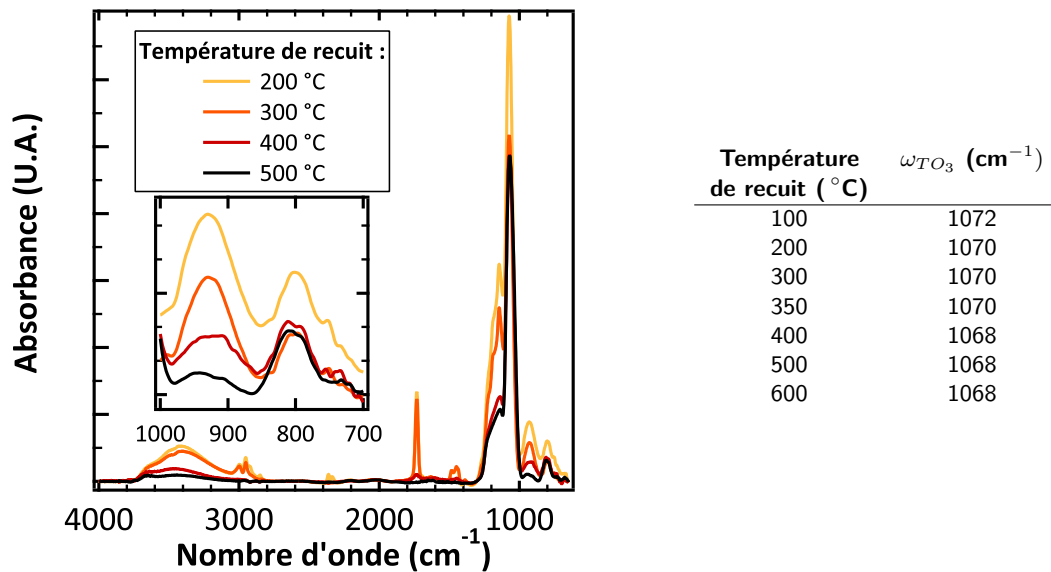


Figure 3.16 – Suivi IRTF du traitement thermique d'un film poreux suivant une rampe à 5 °C/min jusqu'à 600 °C et évolution de la fréquence du mode TO_3 du réseau de silice. Pour faciliter la lecture, seuls quelques spectres représentatifs sont présentés.

3.3.3 Retrait et stabilité des couches poreuses à haute température

Une caractéristique des couches mésoporeuses structurées par un tensioactif est leur fort retrait au moment du départ du tensioactif pendant le traitement thermique (cf. chapitre 2). De plus, lors du traitement thermique à des températures supérieures à 500 °C , les couches mésoporeuses subissent un retrait non négligeable et la fraction

poreuse diminue régulièrement jusqu'à 900 °C. Typiquement, entre 900 °C et 1000 °C toute la porosité est perdue.

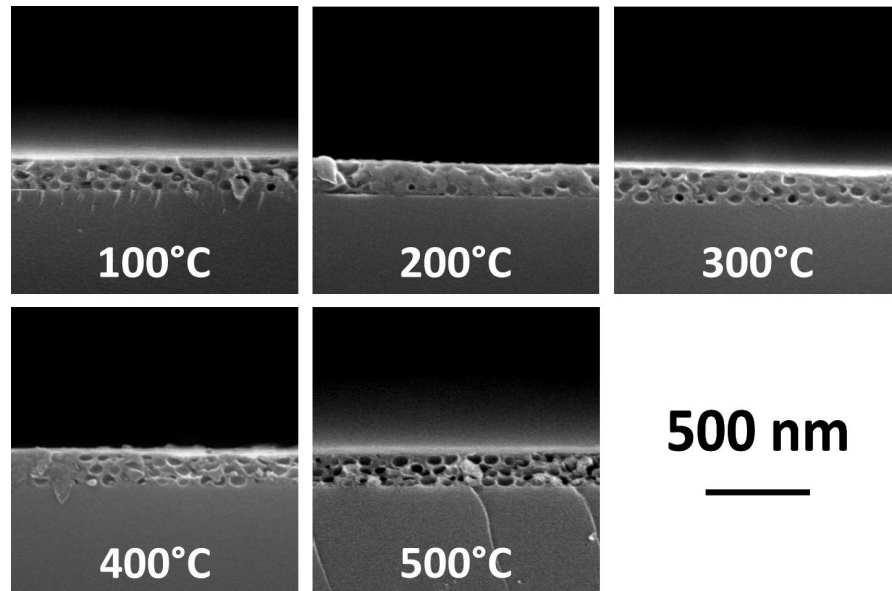


Figure 3.17 – Clichés MEB de la tranche de film préparés à partir de latex de 84 nm traités thermiquement suivant une rampe à 5 °C/min jusqu'à différentes températures.

Pour analyser le comportement de nos matériaux, un suivi des clichés de MEB sur la tranche en fonction de la température de recuit a été effectué. Pour la première partie du recuit, jusqu'au départ du latex à 400 °C, il apparaît que les couches subissent un retrait modéré (figure 3.17). Il est intéressant de remarquer que les pores possèdent leur forme écrasée dès les faibles températures de recuit. De plus, le départ du latex entre 400 °C et 500 °C est bien visible en microscopie par l'augmentation du contraste entre pore et silice. Une fois encore, aucun retrait conséquent n'est visible à cette étape.

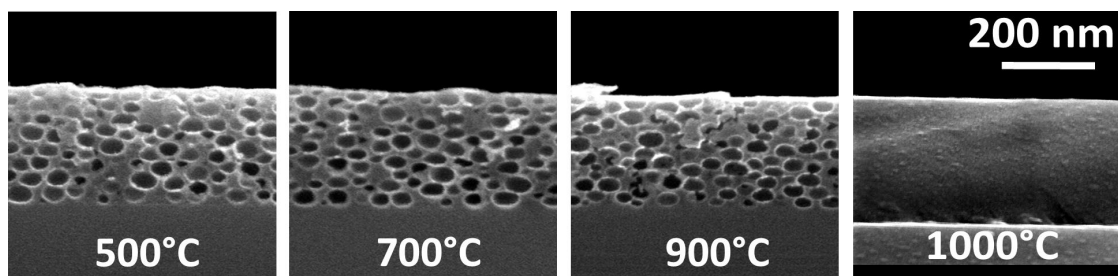


Figure 3.18 – Clichés MEB de la tranche de film préparés à partir de latex de 60 nm de diamètre traités thermiquement suivant une rampe à 5 °C/min jusqu'à 500 °C, 700 °C, 900 °C et 1000 °C. Aucun retrait significatif n'est observé, ni aucune modification majeure de la structure des couches jusqu'à 900 °C.

Le suivi en microscopie électronique a également été effectué pour des températures de recuit au delà de 500 °C (figure 3.18). La structure de la couche poreuse est conservée

jusqu'à 900 °C sans dommage. Entre 900 °C et 1000 °C toute la porosité est perdue.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la stratégie utilisée pour préparer des couches poreuses de silice structurées par un latex. Différentes dispersions aqueuses de billes de PMMA de diamètre compris entre 30 nm et 80 nm ont été préparées par polymérisation en émulsion. Afin d'assurer la stabilité colloïdale du latex lors de son incorporation dans le sol de silice, une étape supplémentaire d'élimination d'éthanol après l'hydrolyse du précurseur a été nécessaire.

Les couches structurées par un latex présentent des propriétés modèles dans le sens où la fraction volumique de pores et l'épaisseur peuvent être ajustées de manière indépendante, et la porosité est apportée uniquement par le latex. Du point de vue de l'optique, des couches possédant un indice de réfraction compris entre 1.10 et 1.45 peuvent être préparées aisément. Les couches poreuses sont également modèles du point de vue structural, car elles sont stables jusqu'à 900 °C. Le degré de condensation de la silice peut donc ainsi être ajusté, indépendamment des autres paramètres, c'est-à-dire de l'épaisseur et de l'indice de réfraction.

Cette grande stabilité vis à vis du traitement thermique doit trouver une partie de son origine dans la structure fine de la porosité, en particulier la part de micropores dans les murs de silice. Cette part de microporosité semble faible puisque la fraction volumique de pores mesurée via l'indice de réfraction suit exactement la fraction volumique de latex introduit dans la couche (figure 3.12). Le chapitre suivant présente une étude détaillée de la structure poreuse via des sondes locales afin d'éclaircir ce point particulier, et d'évaluer la stabilité de l'indice de réfraction.

Bibliographie

- [1] J.-C. Daniel and C. Pichot, *Les Latex Synthétiques - Elaboration, Propriétés et Applications*, Tec & Doc Lavoisier, 2006.
- [2] C. Pichot, *Les Latex Synthétiques - Elaboration, Propriétés et Applications*, Tec & Doc Lavoisier, 2006 ; chapter 8. Polymérisations Radicalaires en Emulsion Aqueuse et Inverse, pp. 207 – 257.
- [3] B. Cabane, *Les Latex Synthétiques - Elaboration, Propriétés et Applications*, Tec & Doc Lavoisier, 2006 ; chapter 2. Stabilité Colloïdale des Latex, pp. 17 – 45.
- [4] Y. Liang, N. Hilal, P. Langston, and V. Starov, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2007, **134-135**, 151–166.

- [5] Y. Ishikawa, Y. Katoh, and H. Ohshima, *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, 2005, **42**(1), 53–58.
- [6] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces - Sixth Edition*, Wiley-Interscience Publication, 1997; chapter VI. Long-Range Forces, pp. 225–256.
- [7] H. Yilmaz, *Turk J. Phys.*, 2002, **26**, 243 – 246.
- [8] G. Odriozola, A. Schmitt, J. Callejas-Fernández, and R. Hidalgo-Álvarez, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **310**(2), 471–480.
- [9] P. Jenkins and M. Snowden, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1996, **68**, 57–96.
- [10] A. B. Jódar-Reyes, A. Martín-Rodríguez, and J. L. Ortega-Vinuesa, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **298**(1), 248–257.
- [11] S. Boutti, C. Graillat, and T. McKenna, *Eur. Polym. J.*, 2004, **40**(12), 2671–2677.
- [12] N. Kohut-Svelko, R. Pirri, J. M. Asua, and J. R. Leiza, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 2009, **47**(11), 2917–2927.
- [13] F. Devreux, J. P. Boilot, F. Chaput, and A. Lecomte, *Phys. Rev. A*, 1990, **41**(12), 6901–6909.
- [14] L. Ng and A. McCormick, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(30), 12517–12531.
- [15] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**(7), 3993–3997.
- [16] S. Dakka, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2003, **74**(3), 729–734.
- [17] S. Dakka, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2003, **73**(1), 17–24.
- [18] S. Dakka, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2004, **75**(3), 765–772.
- [19] P. Innocenzi, P. Falcaro, D. Grosso, and F. Babonneau, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(20), 4711–4717.
- [20] T. M. Parrill, *J. Mater. Res.*, 1994, **9**(3), 723–730.
- [21] P. Innocenzi, *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, **316**, 309–319.
- [22] P. Sen and M. Thorpe, *Phys. Rev. B*, 1977, **15**, 4030.
- [23] F. L. Galeener, *Phys. Rev. B*, 1979, **19**, 4292.
- [24] R. Almeida, *J. Appl. Phys.*, 1990, **43**, 263.

Structure poreuse

Au delà des propriétés volumiques moyennes des matériaux poreux (densité, indice de réfraction), leur grande surface développée possède une grande influence sur leur propriétés. Pour certaines applications de détection, l'adsorption de molécules de l'environnement sur cette surface sera recherchée car elle pourra être détectée par la modification d'une propriété (optique [1, 2], conductivité [3–6], etc.). Dans le cadre d'applications optiques, cette surface sera plutôt source de désagréments car elle augmente la dégradation des propriétés optiques par encrassement ou dissolution de la matrice.

Pour ces raisons, il est important de caractériser finement la structure poreuse des matériaux avec des techniques adaptées aux couches minces (forte surface spécifique, mais faible surface totale). Ce chapitre présente les quelques techniques adaptées aux couches de silice poreuse, puis les résultats obtenus concernant la structure des couches structurées par un latex. Enfin, un premier aperçu des conséquences de la structure poreuse sur la stabilité de ces couches est donné.

4.1 Caractérisation des matériaux poreux par des techniques d'adsorption

Le phénomène d'adsorption correspond à l'augmentation de concentration d'un composant au niveau d'une région interfaciale séparant deux milieux, l'un étant solide, l'autre fluide (gazeux ou liquide) [7]. L'adsorption est ainsi caractéristique des interactions entre une molécule du fluide, l'*adsorbable*, et le solide sur lequel se produit l'adsorption, l'*adsorbant*. Selon l'intensité des interactions entre l'adsorbable et l'adsorbant, l'adsorption peut être de deux types :

- La *physisorption* correspond à un phénomène relativement non spécifique, peu sensible à des sites particuliers de l'adsorbant et qui peut donc se développer sur plusieurs couches. La physisorption est un phénomène exothermique réversible et

l'énergie de stabilisation associée est typiquement inférieure à 0.5 eV. L'équilibre thermodynamique est ainsi rapidement atteint.

- La *chimisorption* correspond à une adsorption accompagnée d'une réaction ou d'une dissociation de l'adsorbable avec un site de surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption est donc nécessairement limité à la première couche d'adsorption. L'énergie associée correspond à l'énergie d'une réaction chimique entre 1 eV et 5 eV, ce qui explique que la chimisorption soit en général thermiquement activée.

4.1.1 Isothermes d'adsorption

La quantité adsorbée sur une surface au cours d'une expérience de physisorption dépend de la pression, de la température et de la nature des interactions entre l'adsorbable et la surface de l'adsorbant. En règle générale, la quantité de gaz adsorbée n_a par unité de masse d'adsorbant m_s est mesurée en fonction de la pression partielle relative d'adsorbable dans la phase gazeuse :

$$\frac{n_a}{m_s} = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (4.1)$$

Selon le type de matériau poreux, l'isotherme d'adsorption peut être classée dans un des six groupes définis par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), dont les quatre plus fréquents sont représentés sur la figure 4.1.

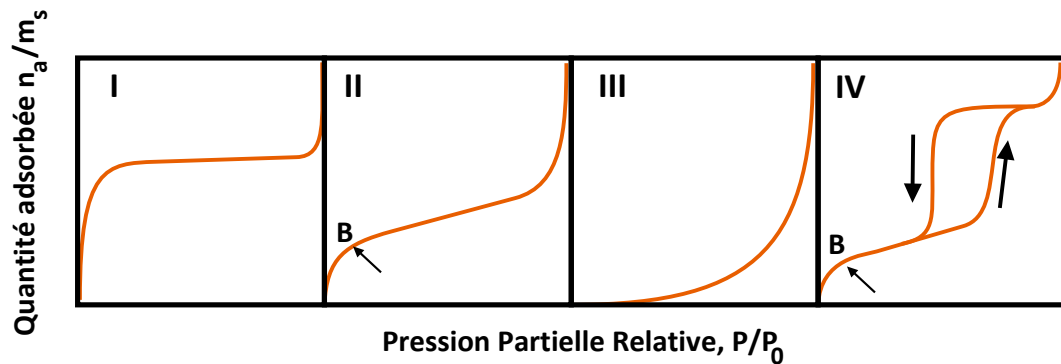


Figure 4.1 – Quatre des principaux types d'isothermes de physisorption selon l'IUPAC (adapté de [8]).

Les isothermes de type **I** correspondent aux matériaux dits *microporeux*, dont la taille de pores est inférieure à 2 nm. Dans ce type de pores, les interactions entre molécules adsorbables sont fortement favorisées, ce qui provoque une adsorption rapide pour de très faibles pressions partielles. Ensuite, l'isotherme présente un plateau en raison de la faible surface externe résiduelle, puis la quantité adsorbée diverge lorsque la pression de vapeur saturante est atteinte. Les isothermes de type **II** sont caractéristiques de l'adsorption sur la surface plane d'un échantillon non poreux, ou d'un échantillon *macroporeux*, dont la taille de pores dépasse 50 nm. L'isotherme est d'abord concave le temps d'obtenir la

complétion de la couche d'adsorption monomoléculaire d'adsorbable. Le domaine suivant est quasi-linéaire et correspond au domaine d'adsorption multicouche dont l'épaisseur croît jusqu'à la pression de vapeur saturante. Le point B correspondant à la transition concave-linéaire correspond au remplissage de la monocouche adsorbée. Le cas particulier d'interactions de très faible intensité entre adsorbant et adsorbable donne lieu à l'obtention d'isothermes de type **III**, toujours pour un échantillon non poreux ou macroporeux.

Enfin, les échantillons *mésoporeux* présentant des pores de taille comprise entre 2 nm et 50 nm, donnent lieu à une adsorption de type **IV**. La première partie des isothermes correspondantes est similaire à l'adsorption de type II, avec le développement d'une couche adsorbée à la surface des pores. Le domaine de pressions intermédiaires est marqué par une importante augmentation de la quantité adsorbée généralement associée à une hystérésis. Ce phénomène est attribué à la condensation capillaire au sein de l'échantillon mésoporeux : la branche située aux hautes pressions correspond au remplissage des pores, tandis que celle située aux basses pressions correspond à leur vidange. La forme de la boucle d'hystérésis est caractéristique des propriétés structurales du matériau poreux. Ce point particulier est explicité ci-dessous.

4.1.2 Condensation capillaire

La condensation capillaire correspond à l'augmentation soudaine de la quantité adsorbée dans un matériau mésoporeux associée au remplissage en volume des mésopores. Le phénomène physique en jeu correspond à l'abaissement de la pression de vapeur saturante dans un pore du fait de la courbure de l'interface liquide-gaz.

Équation de Kelvin L'équilibre mécanique entre deux fluides aux pressions p_G et p_L séparés par une surface de rayon de courbure moyen r_m et de tension de surface γ est décrit par l'équation de Laplace :

$$p_G - p_L = \frac{2\gamma}{r_m} \quad (4.2)$$

De plus, la pression de vapeur d'un liquide est modifiée lorsqu'une surpression est appliquée sur l'interface liquide-vapeur. En effet, à l'équilibre, il y a égalité des potentiels chimiques entre les deux phases :

$$\mu_G = \mu_L \quad (4.3)$$

Si la surpression dp appliquée sur l'interface correspond à un nouvel état d'équilibre, l'égalité suivante peut s'écrire :

$$d\mu_G = d\mu_L \quad (4.4)$$

et ainsi :

$$d(V_m p)_G = d(V_m p)_L \quad (4.5)$$

où V_m désigne le volume molaire (pour la phase gazeuse ou liquide). En considérant le liquide incompressible ($V_{m,L}$ constant) et le gaz comme parfait ($V_{m,G} = RT/p$), il vient :

$$RT \frac{dp_G}{p_G} = V_{m,L} dp_L \quad (4.6)$$

où R représente la constante des gaz parfaits et T la température.

En réinjectant cette expression dans l'équation de Laplace 4.2 et en négligeant $V_{m,L}$ devant $V_{m,G}$, il vient :

$$-\frac{RT}{V_{m,L}} \frac{dp_G}{p_G} = d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) \quad (4.7)$$

L'intégration de cette équation entre le cas de l'interface plane ($r_m = +\infty$ et $p_G = p_0$, la pression de vapeur saturante) et le cas de l'interface courbée (associé au rayon de courbure r_K et à la pression de vapeur saturante p'_G) permet d'obtenir l'équation de Kelvin :

$$\ln\left(\frac{p'_G}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V_{m,L}}{r_K RT} \quad (4.8)$$

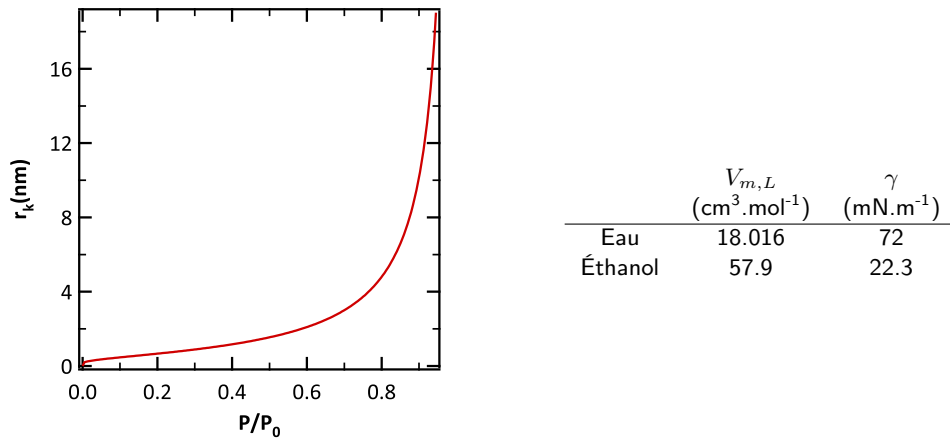


Figure 4.2 – Évolution du rayon de Kelvin dans le cas d'adsorption d'éthanol sur de la silice, et valeur des paramètres de tension de surface et de volume molaire pour l'eau et l'éthanol à 290 K. L'évolution du rayon de Kelvin pour le cas de l'eau est presque superposable à celle pour le cas de l'éthanol.

Cette relation peut être utilisée pour calculer r_K , alors appelé *rayon de Kelvin*, correspondant au rayon des pores donnant lieu à de la condensation capillaire pour une pression partielle relative donnée. La figure 4.2 représente l'évolution du rayon de Kelvin en fonction de la pression partielle relative pour le cas de l'adsorption d'eau ou d'éthanol sur de la silice. Ainsi, la condensation capillaire d'eau ou d'éthanol dans des pores de

diamètre plus grand que 30 nm a lieu pour des pressions partielles supérieures à 0.90.

4.1.3 Chimie de surface de la silice

La surface de la silice est composée de groupements hydroxyles et de liaisons siloxanes [9]. En fonction de l'histoire thermique de la surface et de son temps de contact avec une source d'eau (solution, air), la proportion d'hydroxyles de surface évolue et modifie le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface.

Le modèle de Zhuravlev permet de décrire l'état de la surface de la silice en fonction de son histoire thermique (figure 4.3) [10] :

- l'état le plus hydrophile de la surface de silice correspond à une densité de 4.6 OH/nm² ; c'est l'état de la silice préparée à température ambiante. A l'air, la surface est recouverte de plusieurs couches d'eau, qui ne partiront totalement qu'après un traitement au delà de 150 °C ou sous vide.
- pour des recuits jusqu'à 400 °C, les hydroxyles vicinaux disparaissent et condensent progressivement, de telle sorte qu'à 400 °C ne restent que des hydroxyles isolés ou des hydroxyles géminaux. Les liaisons siloxanes formées sont toutefois contraintes et la réhydroxylation est rapide lors d'une remise en contact avec l'eau.
- de 400 °C à 900 °C la déhydroxylation se poursuit jusqu'à abaisser le taux d'hydroxyles en dessous de 0.1 OH/nm². Le processus de réhydroxylation après un passage à 900 °C devient très lent à température ambiante.
- la suppression complète des hydroxyles de surface n'est obtenue que pour un traitement thermique à 1200 °C.

Ces processus généraux sont, de plus, influencés par la courbure de la surface [9]. En effet, une courbure positive (surface d'une particule sphérique) favorise la déhydroxylation, tandis qu'une courbure négative (surface d'un pore) lui est défavorable.

Ces considérations sur la chimie de surface de silice mènent à deux conclusions. D'une part les propriétés de surface de la silice sont très liées à son histoire thermique, et il faut en tenir compte lors des caractérisations de la porosité par des techniques d'adsorption, en particulier si l'adsorbable présente un caractère hydrophile ou hydrophobe marqué. D'autre part la réhydroxylation de la surface de la silice est rapide pour les couches recuites à 400 °C, voire pour des températures plus élevées dans le cas de la surface de pores (courbure négative). C'est pourquoi il vaut mieux exclure dans un premier temps d'utiliser l'eau comme molécule adsorbable pour caractériser la structure d'une couche poreuse de silice car cela nécessiterait de tenir compte de la chimisorption de l'eau qui ferait évoluer la surface pendant la mesure d'adsorption.

Adsorption d'éthanol L'adsorption d'une molécule organique est ainsi préférable pour la caractérisation de la structure poreuse d'une couche de silice, dans la limite où sa réactivité avec la surface reste négligeable. L'adsorption d'éthanol est intéressante car

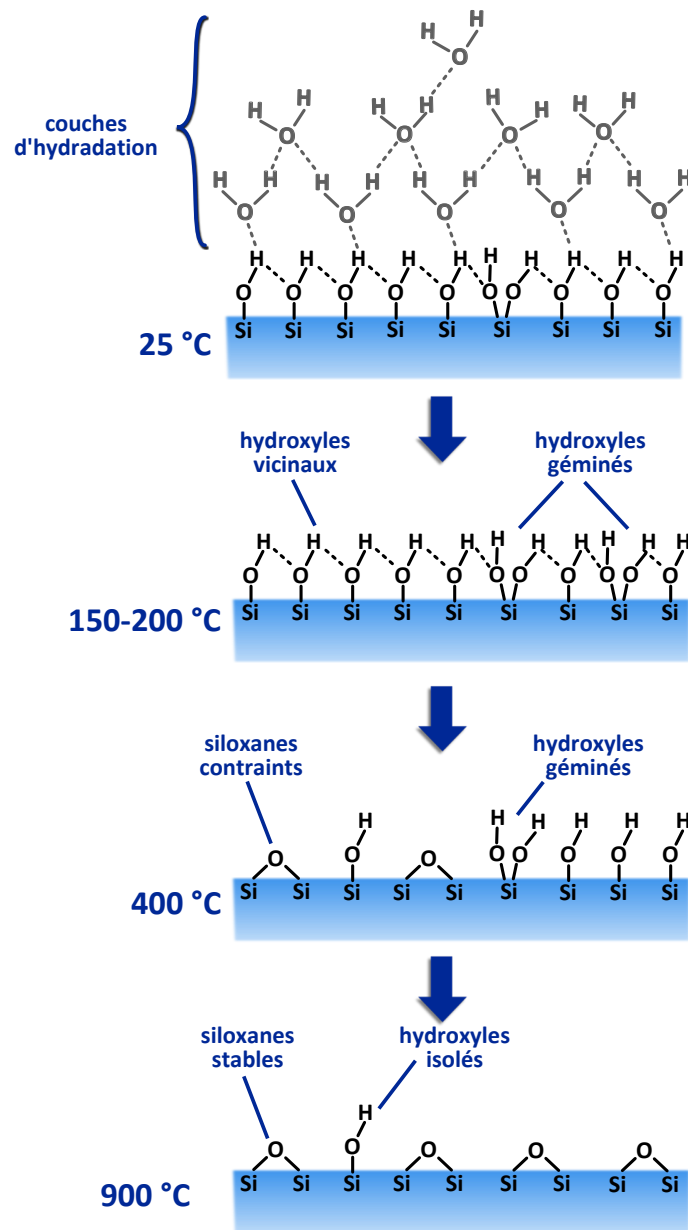


Figure 4.3 – Représentation schématique des fonctions de surface de la silice en fonction de la température de traitement thermique (librement adapté de [10]).

elle est facile à mettre en œuvre du fait du caractère volatil de l'éthanol et de sa nocivité modérée. Des études théoriques et expérimentales montrent que l'adsorption d'éthanol s'effectue par liaison hydrogène de l'oxygène de l'alcool avec trois puis deux hydroxyles de surface [11]. L'estérification de surface nécessite une activation thermique au delà de 150°C, et semble s'effectuer au niveau de liaisons siloxanes contraintes [9]. Cette faible réactivité confirme que l'éthanol s'adsorbe uniquement selon un processus de physisorption à température ambiante.

4.1.4 Structure poreuse d'une couche sol-gel

Avant d'aborder la caractérisation expérimentale de la structure poreuse des couches sol-gel structurées par un latex préparées pendant cette thèse, il est intéressant de revenir sur les points importants de cette structure qui pourront servir à l'interprétation des résultats.

Selon les conditions de préparation de la couche poreuse (fraction volumique de pores, taille de pores, histoire thermique), l'on peut s'attendre, *a priori*, à pouvoir décrire la structure poreuse à l'aide des éléments suivants, décrits sur la figure 4.4 :

- les *macropores*, correspondant à l'empreinte de l'agent structurant, possèdent une fraction volumique qui suit la fraction volumique de latex, comme montré dans le chapitre 3. D'après les clichés de microscopie, la taille et la forme de pores sont liées à la taille du latex utilisé.
- certains macropores peuvent être *ouverts sur la surface*, comme remarqué lors des mesures AFM.
- certains macropores peuvent éventuellement être *agrégés*, et donc être connectés de manière directe.
- selon l'histoire thermique et les conditions d'élaboration de la silice, une part plus ou moins importante de *microporosité* ouverte ou non sur les macropores peut être présente dans les « murs » de silice de la couche.
- enfin, la *surface des macropores* n'est pas forcément lisse à l'échelle atomique, et les liaisons chimiques présentes en surface peuvent varier selon l'histoire thermique du matériau. Ces spécificités de la surface des pores seront à prendre en compte dans des mesures d'adsorption car elles gouvernent les interactions entre une molécule adsorbable et la surface.

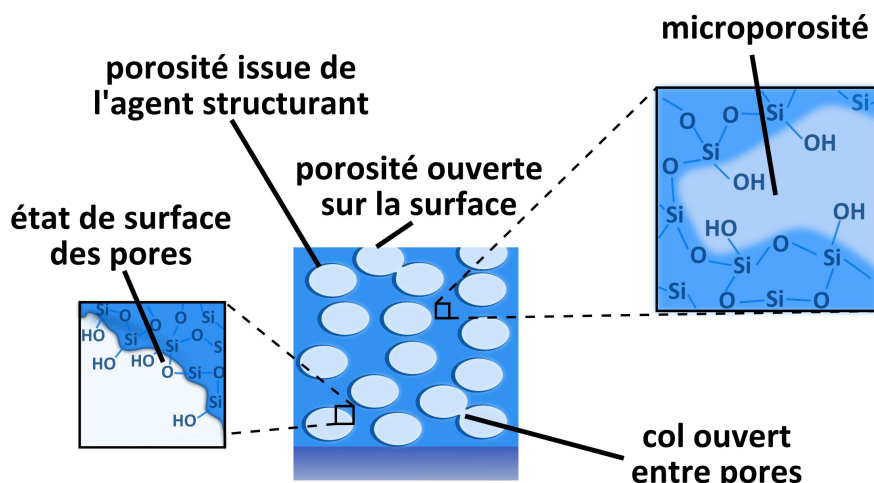


Figure 4.4 – Représentation schématique de la structure de la porosité d'une couche sol-gel macroporeuse.

4.2 Porosimétrie ellipsométrique

La caractérisation des matériaux poreux *via* des techniques d'adsorption se fait traditionnellement par des mesures volumétriques. Le matériau à analyser est introduit dans une cellule qui est mise sous vide. L'adsorbable est ensuite introduit petit à petit dans la cellule. La quantité adsorbée à chaque étape est mesurée par une différence de pression de gaz (la pression mesurée est plus faible que celle attendue car une partie du gaz est adsorbée). Cette technique est sensible pour des surfaces mesurées supérieures à 100 m^2 dans le cas de l'adsorption d'azote, ou une dizaine de mètres carrés pour celle du krypton.

Pour le cas particulier des couches minces poreuses, malheureusement, la surface développée est très faible¹. Pour pouvoir mesurer une différence de pression une solution peut être d'augmenter la surface d'échantillon et de diminuer le volume mort dans la cellule [12]. L'autre solution peut être de mesurer autrement la quantité adsorbée dans le matériau, par exemple en mesurant la modification de ses propriétés optiques. En effet, comme présenté dans le chapitre 1, les propriétés optiques d'une couche poreuse dans laquelle vient s'adsorber un certain volume de liquide seront celles du milieu effectif correspondant. L'ellipsométrie permet de mesurer de manière très précise les propriétés optiques d'une couche mince sur un substrat. L'association de l'ellipsométrie avec une expérience d'adsorption permet ainsi de mesurer simplement une isotherme d'adsorption dans une faible quantité de matériau.

1. Par exemple, une couche poreuse de 500 nm d'épaisseur, sur un substrat de 2x2 cm, avec des pores de 20 nm et une fraction volumique de pores de 50 %, développe une surface de 3.10^{-2} m^2

4.2.1 Ellipsométrie

Lorsqu'un faisceau lumineux est envoyé sur une surface plane en incidence oblique, l'état de polarisation du faisceau réfléchi est différent de celui du faisceau incident. L'interaction du faisceau lumineux avec la surface induit une modification à la fois du module et de la phase de chaque composante, parallèle (p) et normale (s) au plan d'incidence [13]. Soient \vec{E}_p^i , \vec{E}_s^i , \vec{E}_p^r et \vec{E}_s^r les composantes du champ électrique incident ou réfléchi suivant les directions parallèle ou normale au plan d'incidence (figure 4.5). Les coefficients de réflexion r_p et r_s de chaque polarisation du champ électrique sont :

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} \text{ et } r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i}$$

Ces coefficients sont des quantités complexes, et le rapport ρ des coefficients de réflexion peut s'écrire :

$$\rho = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{i\Delta} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (4.9)$$

Les angles Ψ et Δ sont caractéristiques des propriétés du système optique considéré (indices de réfraction complexes et épaisseurs des couches) et de l'angle d'incidence.

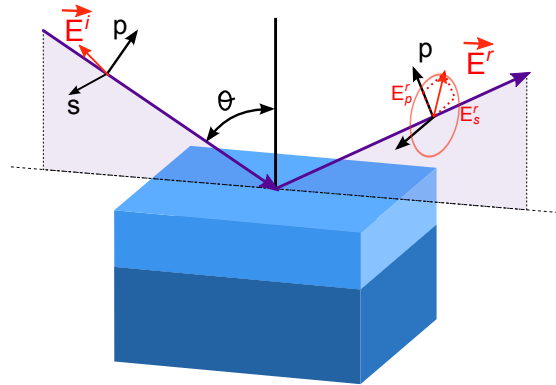


Figure 4.5 – Représentation schématique de la mesure d'ellipsométrie sur un substrat revêtu. Les projections du vecteur de polarisation r_s et r_p permettent de caractériser optiquement l'empilement.

En général, le faisceau incident possède une polarisation rectiligne, et c'est l'état de polarisation du faisceau réfléchi qui est mesuré. La mesure des angles Ψ et Δ peut être typiquement effectuée avec une précision au millième de degré, ce qui explique la très grande précision de la mesure ellipsométrique. Les paramètres ellipsométriques sont en général ajustés à l'aide de modèles donnant la dispersion de l'indice de réfraction complexe par une méthode de régression du type Levenberg-Marquardt. C'est dans cette étape d'inversion que réside la principale source d'incertitude pour remonter aux caractéristiques de l'échantillon à partir des paramètres ellipsométriques. En effet, le modèle de dispersion ainsi que les rugosités aux interfaces, voire les inhomogénéités

d'indice de réfraction s'ils ne sont pas pris en compte viennent diminuer la sensibilité de la mesure. Pour le cas des couches poreuses de silice, un modèle de milieu effectif de Bruggeman entre de la silice vitreuse et de l'air permet de décrire la dispersion de l'indice de réfraction de manière satisfaisante. La fraction volumique de pores est déterminée avec une incertitude inférieure au pourcent et l'épaisseur à quelques nanomètres.

4.2.2 Ellipsométrie-porosimétrie

L'association de l'ellipsométrie avec une technique d'adsorption a été proposée pour la première fois par Yeatman en 1994 [14]. La technique a ensuite été développée dans le cadre du développement des couches à basse constante diélectrique [15–17]. Le principe de l'expérience d'ellipsométrie-porosimétrie consiste à associer un montage d'ellipsométrie classique sur une enceinte dans laquelle la pression partielle d'un gaz peut être ajustée.

Deux types de montages peuvent être effectués pour ajuster la pression partielle. Dans le cas de l'adsorption d'eau, un montage en *flux* permet d'ajuster l'humidité relative dans la cellule, en faisant courir un courant d'air humide au dessus de la couche. L'humidité relative est ajustée en mélangeant un flux d'air sec avec un flux d'air ayant bullé dans de l'eau [14, 18–20]. Ce type de montage est aisé à mettre en œuvre, mais il est limité à l'adsorption d'eau et le fait d'opérer à pression atmosphérique implique une faible sensibilité pour les faibles pressions partielles relatives, donnant accès à la caractérisation des micropores. Le second type de montage implique l'utilisation d'une enceinte sous vide. Dans ce cas, l'échantillon est soumis à un vide poussé (jusqu'à 10^{-6} – 10^{-7} torr), puis l'adsorbable est introduit dans l'enceinte via une vanne micro-fuite (figure 4.6). Ce type de montage sous vide est plus lourd à mettre en œuvre, mais présente l'avantage de permettre l'analyse de la microporosité [21–24] et de permettre l'utilisation de molécules adsorbables différentes afin d'évaluer la chimie de surface [25–27].

La grande sensibilité de la mesure ellipsométrique peut être exploitée pour donner accès à d'autres données que la simple isotherme d'adsorption. La sensibilité à l'épaisseur de la couche poreuse permet également d'accéder à ses propriétés mécaniques. En effet, la condensation capillaire dans les pores s'accompagne d'une contraction sous l'effet de la forte contrainte capillaire. Un modèle mécanique relativement simple permet de remonter à la valeur du module d'Young [19, 28]. La forte sensibilité sur la mesure d'indice de réfraction permet également d'évaluer la diffusion de l'adsorbable pendant une période de temps donnée, par exemple à travers la couche d'occlusion de la porosité au dessus d'une couche à basse constante diélectrique [29]. Enfin, l'ellipsométrie permet d'analyser un empilement de couches et il a été récemment rapporté la mesure simultanée d'isothermes d'adsorption dans deux couches mésoporeuses superposées [30]. Ceci est rendu possible par le contraste d'indice de réfraction entre les deux couches poreuses, l'une ayant une matrice de silice, l'autre d'oxyde de titane.

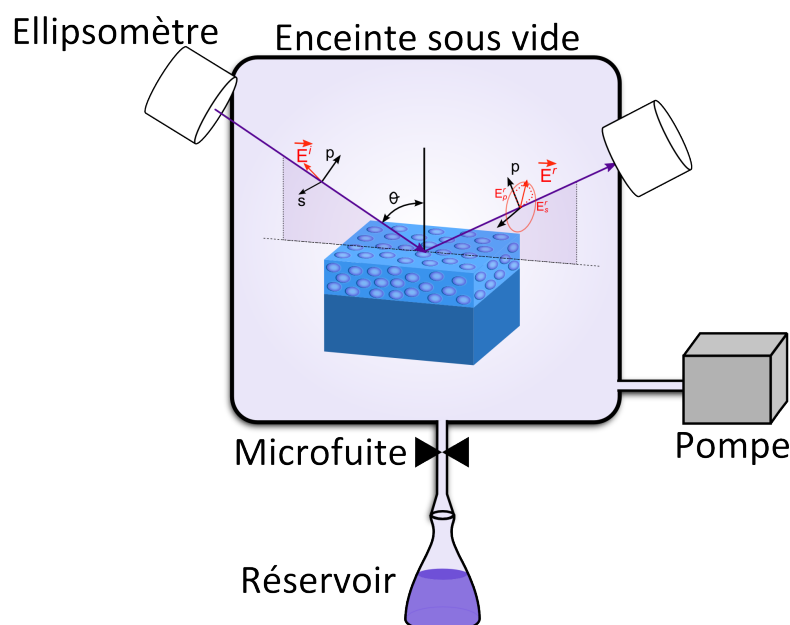


Figure 4.6 – Représentation schématique du montage d'ellipsométrie-porosimétrie

4.2.3 Mesure d'isothermes d'adsorption dans les couches poreuses de silice

Les isothermes d'adsorption d'éthanol dans les couches poreuses de silice structurées par un latex ont été mesurées expérimentalement pour des fractions poreuses variables et des tailles de pores variables (figure 4.7). En pratique, pour chaque isotherme, une couche poreuse d'environ 250 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de silicium est introduite dans la chambre d'analyse et le pompage est poursuivi dans la chambre jusqu'à atteindre un vide d'au moins 10^{-5} torr. Pendant cette mise sous vide, l'indice de réfraction de la couche est suivi afin de s'assurer qu'il est stable. Cette étape permet de s'assurer que la microporosité, s'il y en a, est vidée. Dans le cas des couches mésoporeuses structurées par un tensioactif, il est souvent nécessaire de prolonger le pompage pendant un temps assez long, voire de chauffer l'échantillon vers $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, pour obtenir un indice de réfraction stable. Pour le cas des couches structurées par un latex, l'indice de réfraction est stable très rapidement, et même un chauffage prolongé à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ n'induit pas de modification de l'indice de réfraction. Ceci est une première preuve de la faible microporosité accessible des couches structurées par un latex.

Les isothermes d'adsorption d'éthanol sont mesurées en introduisant progressivement de l'éthanol dans l'enceinte à l'aide de la vanne microfuite. Une mesure ellipsométrique est effectuée après chaque introduction d'éthanol dans la chambre. Le temps d'équilibre est de quelques secondes, car l'indice de réfraction mesuré n'évolue pas dans les 15 minutes qui suivent l'introduction d'éthanol. L'introduction d'éthanol est poursuivie jusqu'à atteindre au maximum une pression partielle relative de 60 % environ. Il est difficile d'atteindre des pressions partielles relatives supérieures en raison du volume important de la chambre

d'analyse, et il est également difficile de faire le vide à nouveau dans la chambre avec la pompe turbomoléculaire montée sur le bâti.

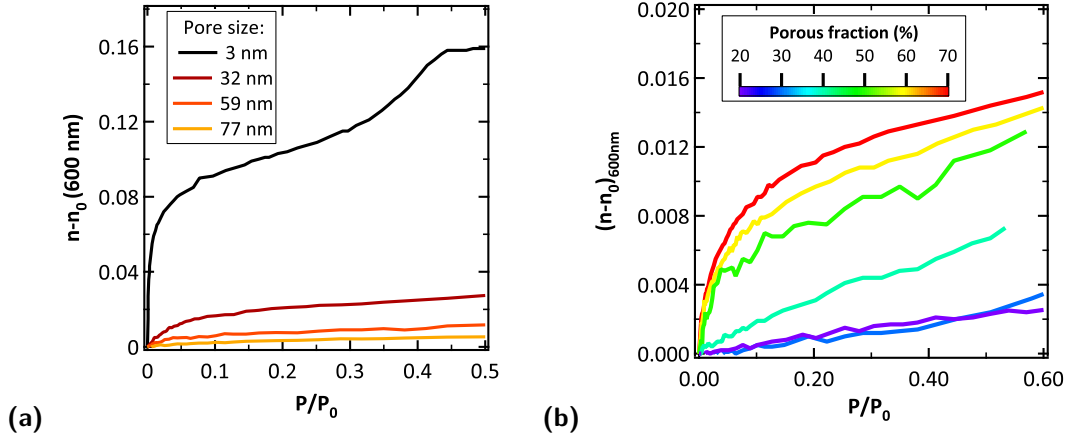


Figure 4.7 – (a) Isothermes d'adsorption d'éthanol dans des couches avec une fraction poreuse constante proche de 0.5 et des tailles de pores variables (3 nm : couche mésoporeuse structurée par du CTAB). – (b) Isothermes d'adsorption d'éthanol dans des couches préparées avec un latex de 59 nm et avec une fraction poreuse variable.

La figure 4.7-a présente tout d'abord la comparaison entre l'isotherme d'adsorption d'éthanol mesurée dans une couche de silice structurée par un tensioactif, et celles dans des couches structurées par des latex de diamètres variables pour des fractions volumiques de pores similaires. La couche structurée par le tensioactif est une couche mésoporeuse structurée par du CTAB dont la mésoporosité présente une taille d'environ 3 nm selon une organisation hexagonale 3D. La fraction poreuse totale de la couche est d'environ 50 % partagée entre microporosité (15 %) et mésoporosité (35 %) [23]. Le premier constat général est la plus grande stabilité de l'indice de réfraction vis-à-vis de l'adsorption lors de l'augmentation de la taille de pores, en raison d'une diminution de la surface spécifique (alors que la fraction poreuse est la même). Ensuite, deux différences fondamentales sont visibles entre les isothermes mesurées dans une couche structurée par le tensioactif ou dans les couches structurées par un latex. Tout d'abord, comme attendu, la condensation capillaire, visible pour $P/P_0 = 0.35$ dans la couche mésoporeuse, est déplacée vers les fortes pressions partielles pour les couches structurées par des billes de polymère de diamètre supérieur à 30 nm (au delà de $P/P_0 = 0.90$, donc non visible sur la figure). Ensuite, et c'est le point le plus remarquable, l'adsorption pour les faibles pressions partielles est forte pour les couches mésoporeuses, alors qu'elle est modérée pour les couches structurées par un latex. L'adsorption forte dans cette gamme de pressions partielles est synonyme d'une condensation dans des micropores présents dans le réseau de silice. Il semble ainsi que la microporosité soit très faible dans le cas des couches structurées par un latex.

Les isothermes de désorption dans les couches structurées par un latex ont été

enregistrées, mais elles se sont montrées totalement réversibles vis-à-vis des isothermes d'adsorption. Ceci résulte de l'absence de condensation capillaire.

La figure 4.7-b présente ensuite l'évolution typique de l'isotherme d'adsorption mesurée dans une couche poreuse structurée par un latex lorsque la fraction volumique de pores varie (l'évolution est identique quelle que soit la taille de pores). Comme attendu, la surface spécifique diminue avec la fraction poreuse et la quantité d'éthanol adsorbée est de plus en plus faible. On observe cependant qu'en dessous d'une fraction volumique de pores de 40 %, les isothermes perdent leur forme caractéristique d'isothermes de type II, et deviennent presque linéaire. Ceci peut être représentatif d'une faible interaction entre l'adsorbable et la surface, ce qui est à rejeter car il n'y a pas de raison que cette interaction change d'une couche à l'autre. L'origine de phénomène est donc caractéristique d'une faible surface accessible pour l'adsorption. Afin de comprendre ce changement d'allure d'isotherme, des mesures précises de surface spécifique sont présentées dans le paragraphe suivant.

4.2.4 Surface spécifique

La comparaison des isothermes d'adsorption dans les couches poreuses avec celle sur une surface plane permet d'accéder à la surface spécifique des couches *via* la méthode de la *t-plot* [7]. Après une présentation de la méthode et des conditions de son application, l'évolution de la surface spécifique en fonction des paramètres de la couche poreuse est présentée.

Méthode de la *t-plot* Le point de départ de la méthode de la *t-plot* réside dans la détermination de l'épaisseur adsorbée sur la surface plane en fonction de la pression partielle relative, la *t-curve*. La détermination de la *t-curve* dans le cadre des techniques volumétriques d'adsorption est complexe, car elle nécessite de pouvoir représenter l'adsorption par une forme analytique du type BET [31, 32] et d'accéder à la capacité d'adsorption monocouche (quantité d'adsorbable pour obtenir une monocouche adsorbée complète). Cette détermination est plus simple dans le cadre de l'ellipsométrie-porosimétrie car la technique permet justement d'obtenir l'épaisseur, même inférieure au nanomètre, de la couche adsorbée de liquide dont l'indice de réfraction est connu (pour le cas de l'éthanol, la dispersion d'indice de réfraction est tabulée dans la littérature [33]).

Ensuite, la *t-plot* est tracée en représentant la fraction volumique adsorbée dans la couche en fonction de l'épaisseur donnée par la *t-curve* (figure 4.8). Toute différence de comportement par rapport à l'adsorption sur une surface plane se manifeste sur la *t-plot* par une partie non-linéaire, ou par une ordonnée à l'origine non nulle. La méthode permet d'extraire la surface spécifique du matériau de la pente de la section linéaire de la *t-plot*.

Le point le plus critique de la méthode de la *t-plot* réside dans la détermination de la *t-curve* servant de référence (c'est-à-dire la courbe d'épaisseur adsorbée sur une

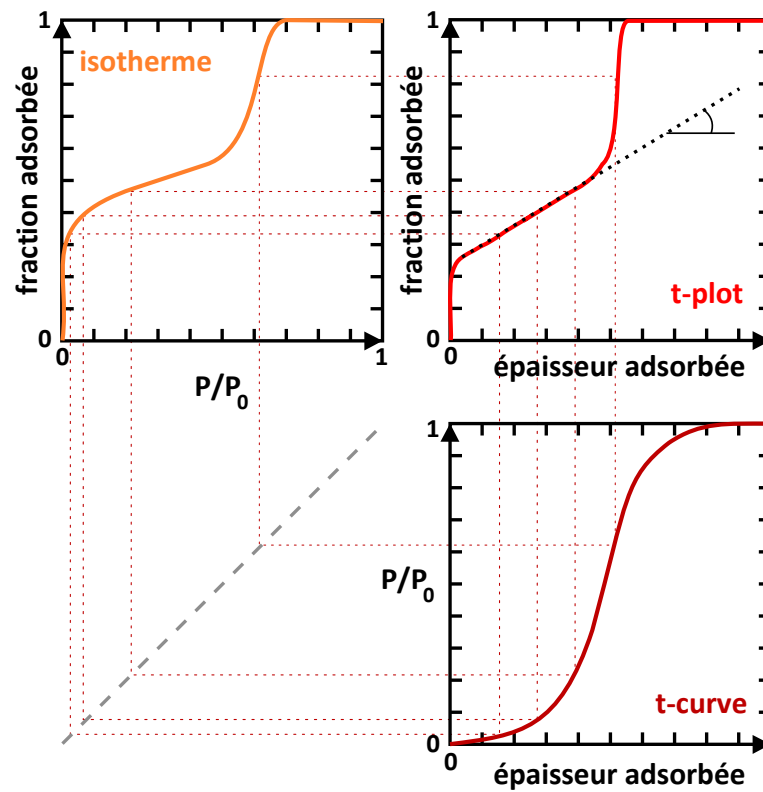


Figure 4.8 – Représentation schématique du tracé de la t-plot : la t-plot est tracée en représentant l'isotherme d'adsorption en fonction l'épaisseur adsorbée sur une surface de référence. La transformation de l'axe de pression partielle en axe d'épaisseur adsorbée se fait grâce à la t-curve. Toute zone linéaire correspond à de l'adsorption sur une surface considérée comme plane, et la pente de la zone linéaire donne accès à la surface spécifique.

surface plane en fonction de la pression partielle relative). En effet, l'adsorption est caractéristique non seulement de l'adsorbable, mais aussi de l'adsorbant. C'est pourquoi il est recommandé par l'IUPAC que l'isotherme de référence soit obtenue sur un échantillon non poreux présentant les mêmes propriétés de surface que l'échantillon à étudier [8].

Pour le cas de l'adsorption dans des couches poreuses de silice sol-gel, le choix de la surface de référence est complexe. Pour déterminer précisément par ellipsométrie l'épaisseur d'une couche liquide, le cas le plus favorable est de mesurer celle-ci sur un matériau massif très peu rugueux ou sur un substrat recouvert d'une couche très mince, elle-même très peu rugueuse. Or il est difficile de déposer une couche de silice sol-gel très mince (moins de 10 nm). Ainsi, pour les mesures sur les couches sol-gel, le choix s'est porté sur la fine couche d'oxyde natif sur un substrat de silicium (100). La surface du silicium est très peu rugueuse (rugosité RMS de l'ordre de 0.2 nm) et présente l'avantage d'être reproductible [34, 35]. D'autre part, la fonctionnalité de surface de l'oxyde natif peut être ajustée par un traitement piraña, permettant d'augmenter le taux d'hydroxydes de surface, et donc son caractère hydrophile. En retour, un traitement thermique à différentes températures permet de reformer une partie des siloxanes de surfaces. L'effet d'une telle modification de la chimie de surface sur l'adsorption d'éthanol est présenté sur la figure 4.9. La diminution du caractère hydrophile s'accompagne ainsi d'une augmentation de l'affinité de l'éthanol pour la surface.

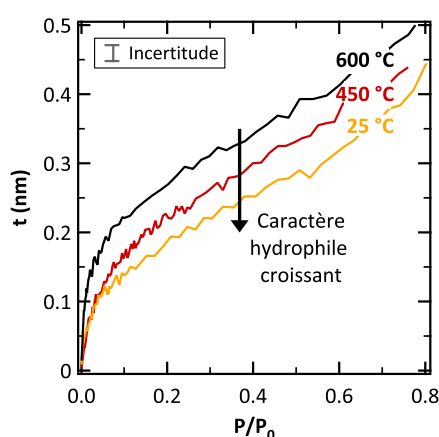


Figure 4.9 – *t*-curves mesurées pour l'adsorption d'éthanol sur la couche d'oxyde natif sur un substrat de silicium (100) traité piraña puis recuit à différentes températures. La quantité d'éthanol adsorbée augmente avec la température du recuit préalable. L'incertitude est constante en tout point de chaque courbe.

De même que pour la surface du silicium, le caractère hydrophile de la surface de la silice sol-gel évolue avec la température de traitement thermique. Afin de prendre en compte cet effet, il a été choisi d'utiliser comme surface de référence pour l'adsorption une surface de silicium traitée piraña (référence la plus *hydrophile*, la plus proche de la silice sol-gel très peu condensée à température ambiante) et recuite suivant *le même traitement thermique* que la couche poreuse analysée. La pertinence de choix est discutée ci-dessous avec l'analyse des résultats d'adsorption dans les couches poreuses.

Surface spécifique des couches poreuses Les t-plots correspondant aux isothermes d'adsorption d'éthanol dans les couches poreuses structurées par des latex de 30 nm, 60 nm et 80 nm pour des fractions poreuses variables ont été tracées (figure 4.10). Les trois t-plots représentées sont significatives de la totalité des résultats obtenus. Ainsi, les t-plots sont linéaires sur leur totalité, avec une ordonnée à l'origine quasi nulle (inférieure à 0.5 %). Ceci signifie donc que l'adsorption est représentative de l'adsorption sur la surface de macropores, sans qu'il y ait de condensation significatives dans des micropores (qui se serait manifestée par une ordonnée à l'origine non nulle)[36].

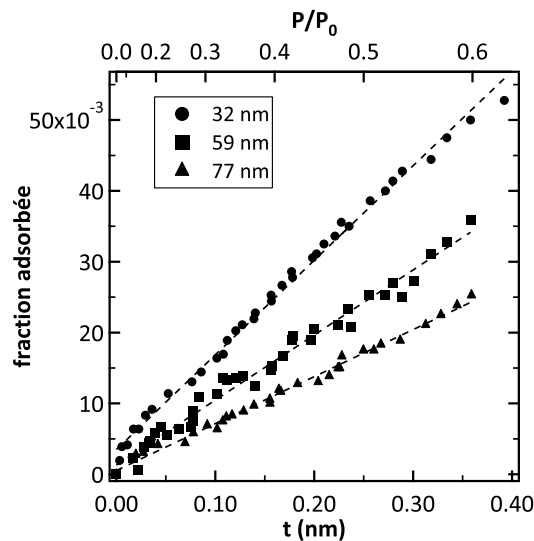


Figure 4.10 – *t-plots* pour l'adsorption dans des couches poreuses de fraction poreuse proche de 0.5 et préparées avec des latex de 32 nm (●), 59 nm (■) ou 77 nm (▲) avec les ajustements linéaires en pointillés. Les pressions partielles correspondantes sont représentées sur l'axe supérieur.

La surface spécifique peut être mesurée grâce à la pente de la *t*-plot. Du point de vue de la géométrie, la surface spécifique S_{sp} d'une couche poreuse est donnée par la relation :

$$\begin{aligned}
S_{sp}^{geom} &= \frac{S_{pores}}{V_{SiO_2} + V_{pores}} \\
&= \frac{S_{PMMA}}{V_{SiO_2} + V_{PMMA}} \\
&= \frac{3}{r_{PMMA}} \frac{V_{PMMA}}{V_{SiO_2} + V_{PMMA}}
\end{aligned}$$

S_{PMMA} et V_{PMMA} sont respectivement la surface et le volume des billes de polymère. Ainsi, d'après l'équation 3.6 :

$$S_{sp}^{geom} = \frac{6}{d_{PMMA}} P \quad (4.10)$$

Du point de vue expérimental, la surface spécifique de la couche en m^2cm^{-3} est reliée à la pente α du domaine linéaire de la t-plot (avec l'épaisseur en nm) par la relation :

$$S_{sp}^{exp} = 10^3 \alpha \quad (4.11)$$

Les surfaces spécifiques mesurées à partir des t-plots de la figure 4.10 ainsi que les surfaces géométriques correspondantes sont données dans le tableau 4.1. Il apparaît que la surface spécifique mesurée est supérieure à la surface donnée par le modèle géométrique, d'un facteur presque constant égal à 1.7. Cet écart par rapport au modèle provient probablement de plusieurs facteurs :

- dans le modèle géométrique simple, les pores sont considérés sphériques et de taille égale au diamètre hydrodynamique mesuré en diffusion dynamique de la lumière. En prenant en compte le caractère sphéroïdal des pores et la taille des billes mesurée sur les clichés de microscopie, le rapport mesuré sur géométrie passe à 1.5.
- si la surface des pores présente une certaine rugosité, la surface spécifique augmente par rapport au modèle de pores lisses.
- enfin, le modèle de surface de silice (oxyde natif sur Si (100) hydroxylé puis recuit) n'est sans doute pas idéal pour représenter la surface de la silice sol-gel, et l'éthanol peut posséder une plus grande affinité pour la silice sol-gel.

Tableau 4.1 – Tableau récapitulatif des surfaces spécifiques mesurées sur trois échantillons de fraction volumique de pore similaire proche de 50 % et de taille de pore variable.

Taille de pores (nm)	S_{sp}^{exp} (m^2cm^{-3})	S_{sp}^{geom} (m^2cm^{-3})	$S_{sp}^{exp}/S_{sp}^{geom}$
77	65.96	40.17	1.64
59	91.82	53.97	1.70
32	167.95	98.11	1.71

4.2.5 Transition porosité ouverte - porosité fermée

La surface spécifique de couche poreuses structurées par des latex de taille variable et pour des fractions volumiques de pores de 20 à 70 % est représentée sur la figure 4.11. Conformément au modèle géométrique décrit dans l'équation 4.10 la surface spécifique croît linéairement avec la fraction volumique de pores, quand celle-ci est supérieure à 40 %. Le rapport des pentes entre les trois domaines linéaires est bien celui entre les diamètres de pores. Pour les fractions poreuses inférieures à 40 %, cependant, la surface spécifique est faible et presque constante².

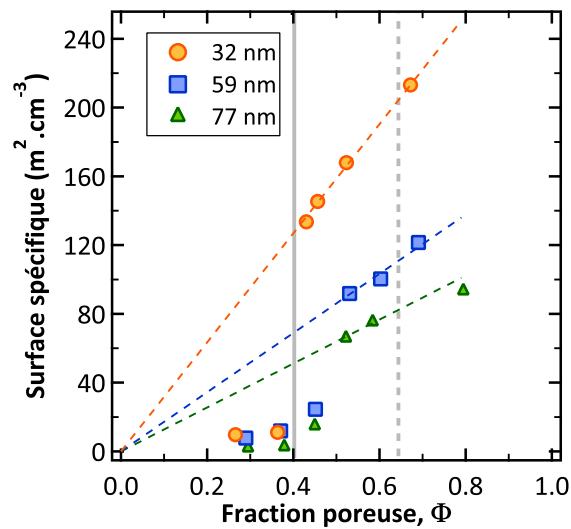


Figure 4.11 – Evolution de la surface spécifique avec la fraction poreuse pour différentes tailles de porogène (▲ 77 nm, ■ 59 nm, ● 32 nm). L'évolution théorique linéaire de la surface spécifique avec la fraction poreuse est représentée en trait noir pointillé. La ligne grise verticale représente la fraction poreuse seuil entre structure poreuse fermée et ouverte, et celle en pointillés représente le seuil de percolation pour l'empilement aléatoire compact.

Cette transition abrupte est interprétée comme l'ouverture de la porosité à l'adsorption d'éthanol au delà d'un certain seuil. En dessous de ce seuil, la porosité est *fermée*, et l'adsorption se produit dans les pores ouverts sur la surface. Au-delà du seuil, la porosité est *ouverte* et l'adsorption s'opère sur la surface de l'intégralité des pores.

Percolation Le caractère abrupt de la transition et l'invariance de la position du seuil avec la taille de pores permettent de considérer l'ouverture de la porosité comme une *transition de percolation* [37, 38]. Par définition, le seuil de percolation est la fraction volumique à partir de laquelle la taille du plus gros agrégat de pores atteint la taille du

2. Ce seuil à 40 % est très prononcé pour les couches structurées avec le latex de 32 nm de diamètre. Pour les tailles de porogène plus élevées, le seuil semble être déplacé légèrement vers les plus fortes fractions poreuses, mais l'inflexion se situe déjà à 40 %.

système (la taille de l'agrégat est alors *infinie* du point de vue du système). Ce caractère infini de la taille de l'agrégat au seuil de percolation implique qu'à ce moment il n'existe plus d'échelle finie dans le système et que la position du seuil de percolation est invariante avec l'échelle de la porosité. Le phénomène de percolation est abondamment étudié du point de vue théorique [38], et il est intéressant d'exploiter les résultats théoriques afin de gagner des informations sur la structure des couches poreuses.

La percolation du système de billes de polymère dispersées dans une matrice de silice en train de gélifier peut être décrite par la percolation continue (en anglais *continuum percolation*) d'un arrangement de sphères dures à l'équilibre. D'un point de vue théorique, « à l'équilibre » signifie que l'ensemble de sphères est statistiquement homogène. Un tel système possède un seuil de percolation pour une fraction volumique critique $\Phi_c = 0.64$, correspondant à l'empilement compact aléatoire (en anglais *Random Close Packing*, RCP)[39].

Le seuil de percolation est observé expérimentalement vers $\Phi_c = 0.40$ et le modèle doit être ajusté afin de tenir compte de cet écart. Une première approche peut être de considérer que la taille des pores est du même ordre de grandeur que l'épaisseur des couches poreuses étudiées. En théorie de la percolation, un tel effet de taille finie L de l'échantillon se manifeste sur le seuil de percolation $\Phi_c(L)$ par un déplacement de celui-ci par rapport à celui d'un échantillon de taille infinie Φ_c , conformément à la loi [38] :

$$\Phi_c - \Phi_c(L) \propto L^{-\frac{1}{\nu}} \quad (4.12)$$

Le coefficient critique ν vaut 0.88 dans le cas de la percolation en trois dimensions [40]. Dans ce cas, un doublement de la taille de l'échantillon doit diviser par deux l'écart entre le seuil de percolation de l'échantillon de taille finie et celui de l'échantillon infini. Or, les mesures ont été réalisées sur des échantillons présentant des tailles de pores entre 30 nm et 80 nm ce qui représente une variation d'échelle d'un facteur supérieur à deux. Ainsi, s'il y a un effet de taille finie, celui-ci ne suffit pas à expliquer l'abaissement du seuil de percolation à 0.40, car dans ce cas le seuil ne serait pas le même pour toutes les tailles de pores.

En réalité, les sphères de polymère interagissent entre elles, ce qui n'est pas pris en compte dans le cadre du modèle ci-dessus. Comme décrit dans le paragraphe 3.1.2, le potentiel d'interaction entre sphères est répulsif à longue distance et attractif à courte distance, et il existe une distance entre surfaces d_{rep} pour laquelle l'énergie de répulsion est maximale. Lorsque la fraction volumique de billes augmente, la distance moyenne entre surfaces de billes diminue et certaines particules peuvent se retrouver à une distance inférieure à d_{rep} et donc s'agréger (figure 4.12-a). Il est difficile de prendre en compte ce genre d'interactions dans des simulations numériques, surtout dans le cadre des particules de PMMA dispersées dans un milieu complexe à décrire en termes de propriétés

diélectriques comme de la silice en train de gélifier, avec une quantité substantielle d'eau. Une approche simple et équivalente est de se placer dans un modèle de sphères dures à coquille molle, dit « en noyau de cerise » (en anglais *cherry-pit*). Dans ce type de modèle, les parties *dures* sont impénétrables, mais deux sphères sont considérées connectées si leurs parties molles sont en contact ou superposées (figure 4.12-b). Dans un tel modèle, il a été montré que lorsque l'épaisseur de la coquille molle augmente, le seuil de percolation chute rapidement de 0.60 à des valeurs inférieures à 0.20 (figure 4.12-c) [38, 41]. En particulier, une épaisseur de coque molle valant 3.8 % du diamètre total abaisse le seuil de percolation à 0.40. Pour faire le lien entre ce modèle et la réalité, on peut considérer que l'arrangement de sphères dures avec attraction à courte distance est équivalent à un arrangement de sphères dures à coquille molle d'épaisseur $d_{rep}/2$ (figure 4.12-c). D'après les simulations représentées sur la figure 3.5, la distance correspondant au maximum de répulsion d_{rep} vaut environ 2 nm, et l'épaisseur de coquille molle qui en résulte vaut entre 1.3 % et 3 % du diamètre des billes utilisées. Cette valeur est parfaitement compatible avec la valeur du seuil de percolation observée expérimentalement.

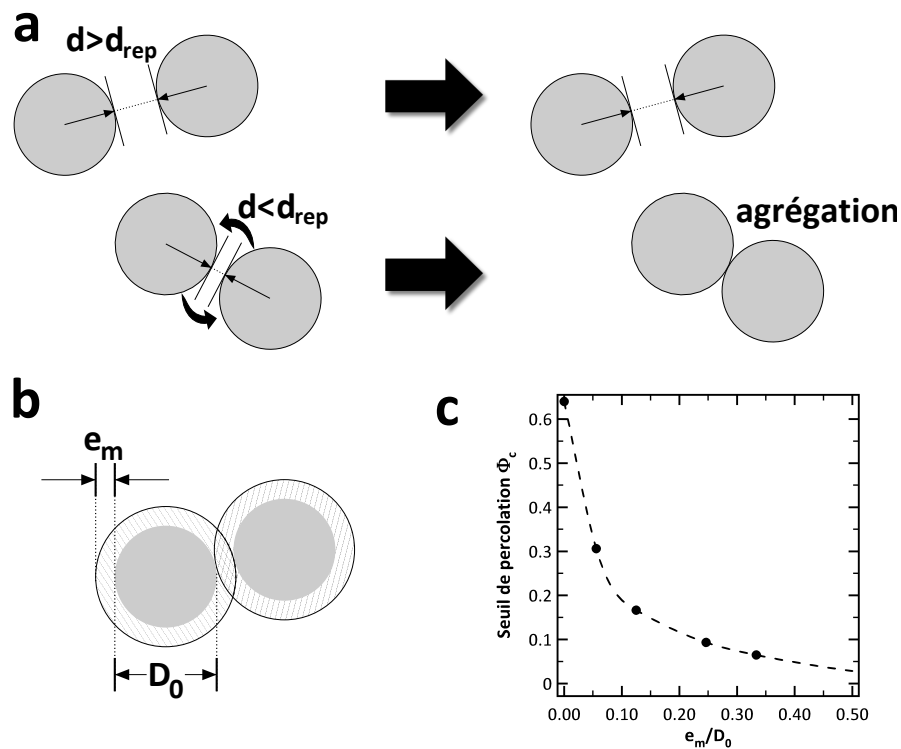


Figure 4.12 – Représentation schématique du modèle de percolation continue. **a** - Modèle équivalent proposé pour représenter l'agrégation des billes au moment de la formation du réseau poreux : si la distance entre billes est inférieure à une valeur d_{rep} , les billes s'agrègent de manière irréversible. **b** - Particules dans le cadre du modèle de coque molle (noyau de cerise). **c** - Évolution du seuil de percolation continue dans le cadre du modèle de coque molle, en fonction de l'épaisseur de la coque (adapté de [38]).

En conclusion de ces considérations sur la percolation du réseau de pores, une agrégation limitée du latex au moment du dépôt de la couche de silice, induite par l'attraction entre billes à courte distance, permet de rendre compte de l'abaissement du seuil de percolation vers 0.40. Ainsi, quand la fraction volumique de pores est inférieure à ce seuil, la porosité est fermée vis-à-vis de l'adsorption de molécules provenant de l'atmosphère. Cette occlusion de la porosité est susceptible d'avoir des conséquences bénéfiques sur la stabilité des couches poreuses. Ce point est abordé ci-dessous.

4.2.6 Conséquences de l'occlusion de la porosité

Au delà de l'intérêt fondamental de la transition de percolation de la porosité observée pour les couches structurées par un latex, cette transition présente un fort intérêt pratique. En effet, l'occlusion de la porosité doit pouvoir influencer de manière bénéfique la stabilité optique de la couche, ainsi que limiter sa dégradation hydrolytique.

Dégradation hydrolytique d'un substrat de verre revêtu Le verre contient des alcalins en quantité importantes qui participent au réseau en tant que *modificateurs de réseau* [42]. Les alcalins sont liés faiblement à un oxygène non pontant du réseau silicaté, et sont ainsi facilement échangeables avec un autre cation monovalent. Le mécanisme de corrosion du verre consiste en une interdiffusion des atomes de sodium proches de la surface du verre avec des ions H^+ . Cet appauvrissement en H^+ de la solution se traduit par une augmentation locale du pH du film liquide présent sur la surface du verre (jusqu'à 10-11 environ). Le passage en milieu basique induit alors la dépolymérisation partielle du réseau de silice, donnant naissance à un gel en surface du verre d'une épaisseur de l'ordre du micron [43–45]. Si le substrat est revêtu d'une couche dense d'un autre matériau, le processus de corrosion peut être considérablement limité. Par contre, si le substrat est revêtu d'une couche poreuse, la formation de la couche de gel, et surtout l'augmentation du pH, ne sont pas bloqués, et les propriétés de la couche peuvent être dégradées. En particulier, dans le cas de couches de silice sol-gel poreuse, l'augmentation du pH induit la dégradation de la couche selon un mécanisme de dissolution reprécipitation [46, 47].

Test de vieillissement accéléré PCT L'intérêt de la fermeture de la porosité sur la stabilité hydrolytique des couches poreuses déposées sur du verre a été évalué grâce au test de vieillissement accéléré intitulé *Pressure Crack Test* (PCT). Ce test consiste à placer l'échantillon de verre revêtu dans un autoclave contenant de l'eau sous pression et à température élevée pendant un temps donné (typiquement 24 ou 48 h). Les propriétés optiques du revêtement peuvent être suivies pour évaluer la dégradation de l'empilement. Ce test est utilisé régulièrement dans le cadre des travaux de Saint Gobain Recherche et se montre très discriminant sur la stabilité hydrolytique de couche poreuses sur du verre.

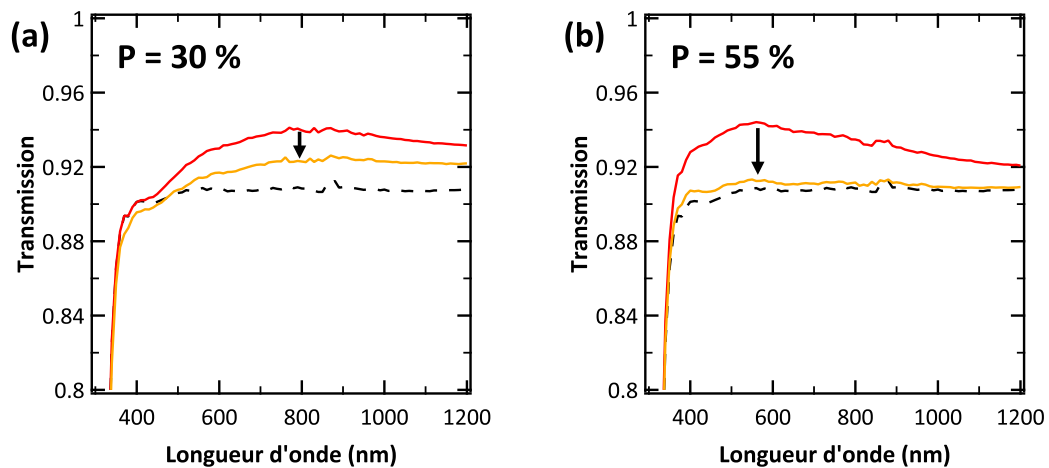


Figure 4.13 – Évolution de la transmission lors d'un test *PCT* de 24 h de substrats de verre revêtus d'une couche poreuse de 125 nm et de fraction poreuse variable. **(a)** - $P = 30 \%$. **(b)** - $P = 55 \%$. La courbe pointillée représente la transmission du substrat nu. La transmission avant le test est en rouge et celle après le test est en orange.

Afin d'évaluer le gain apporté par la fermeture de la porosité, deux échantillons ont été préparés avec des monocouches de 125 nm présentant une fraction volumique de pores en dessous du seuil de percolation ($P = 30 \%$) ou au-dessus de seuil ($P = 55 \%$). Dans les deux cas, la couche permet d'observer un effet anti-reflet sur la courbe de transmission (figure 4.13). La couche présentant une fraction poreuse de 55 % ($n = 1.23$) correspond à l'optimum de propriétés optiques pour l'antireflet monocouche (paragraphe 1.1.1). La couche avec une fraction poreuse de 30 % ($n = 1.32$) s'éloigne des propriétés optiques idéales, et la bande de faible réflectivité se déplace vers les plus hautes longueurs d'onde du fait de l'épaisseur optique plus élevée.

Le test *PCT* permet d'observer deux comportements différents selon que la fraction poreuse est inférieure ou supérieure au seuil de percolation. Lorsque la fraction poreuse vaut 55 % (figure 4.13-b, au-dessus du seuil), les propriétés antireflet sont complètement perdues, ce qui signifie probablement que la couche poreuse a été complètement dissoute lors du test. Lorsque la fraction poreuse vaut 30 % (figure 4.13-a, en dessous du seuil), les propriétés antireflet sont altérées, mais toujours significatives sur le spectre de transmission. Ce test est, bien sûr, uniquement qualitatif puisque la densité de pores n'est pas la même d'un échantillon à l'autre, mais il permet de montrer un premier intérêt pratique à l'occlusion de la porosité.

4.3 Annihilation de positons

Comme toujours pour l'analyse des matériaux poreux, il est intéressant d'utiliser des sondes différentes pour caractériser la structure poreuse. Une technique de plus en plus

répandue pour étudier des couches minces poreuses est l'*annihilation de positons* [48–50].

Le positon e^+ est l'antiparticule de l'électron. Lorsqu'un positon est injecté dans un matériau, il se thermalise en cédant au matériau une partie de son énergie, puis il diffuse à travers le matériau. Le positon finit ensuite par s'annihiler avec un électron et la masse $2m_0$ des deux particules (m_0 étant la masse de l'électron) est convertie sous forme de photons γ dont l'énergie totale E est donnée par la formule d'Einstein $E = 2m_0c^2$. La compréhension des mécanismes qui gouvernent cette annihilation permet d'obtenir des informations sur l'endroit où elle a lieu, et donc de mieux comprendre la structure du matériau. L'annihilation peut se produire suivant deux voies principales :

- soit le positon s'annihile directement avec un électron du matériau hôte. Le temps de vie associé à cette voie d'annihilation est, en général, de 100-500 ps, et deux photons γ sont émis à 180° l'un de l'autre dans le référentiel du centre de masse de la paire (e^+ , e^-).
- soit le positon se lie avec un électron pour former un *positonium*, **Ps**. Cette paire électron-positon est stable et se comporte comme un atome hydrogénoïde possédant une taille d'environ 1 Å. Différents modèles décrivent la formation du positonium, les deux principaux étant l'association du positon avec un électron de la surface d'un pore (*Ore Gap*) ou l'association du positon thermalisé avec un électron excité dans son sillage de thermalisation dans le matériau (*Spur*) (figure 4.14) [48, 50].

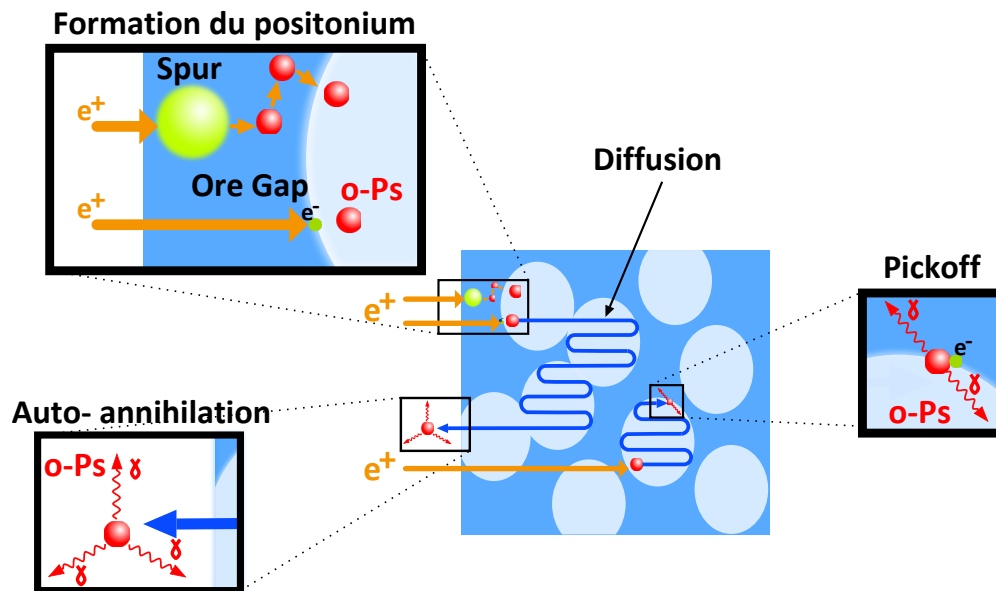


Figure 4.14 – Représentation schématique de la formation de l'ortho-positonium dans un matériau poreux. Le positon implanté dans le matériau peut s'associer soit avec un électron de la surface d'un pore (modèle Ore Gap), soit un électron excité dans le sillage de thermalisation du positon (modèle Spur) pour former un ortho-positonium. Selon la connectivité de la porosité, l'o-Ps peut s'annihiler seul dans le vide, ou voir son temps de vie diminuer et s'annihiler avec un électron de la surface d'un pore dans un processus de pick-off (adapté de [51] et [50]).

Le positonium existe sous deux états de spin, l'état singulet (para-positonium, p -Ps) et l'état triplet (ortho-positonium, o -Ps). La suite de ce paragraphe les décrits dans le cas simple du positonium dans le vide, puis dans un matériau poreux. Le para-positonium donne lieu à une auto-annihilation dans le vide dans un temps court de 125 ps, sous la forme de deux photons γ d'énergie égale à 511 keV, émis à 180° l'un de l'autre. L'ortho-positonium, quant à lui, s'annihile en trois photons γ , avec un temps de vie dans le vide de 142 ns. La distribution d'énergie des photons émis par l'ortho-positonium est alors approximativement linéaire et croissante entre 0 et 511 keV. En raison des interactions électrostatiques plus faibles du positon avec les noyaux des atomes du matériau, le positonium vient se localiser préférentiellement dans les zones de faible densité, c'est-à-dire dans les pores plutôt que les lacunes.

Le temps de vie beaucoup plus long de l'ortho-positonium, ainsi que la gamme d'énergie des photons γ émis, permettent de suivre son annihilation indépendamment de celle du para-positonium et du positon. Pendant le temps relativement long entre sa formation et son annihilation, l' o -Ps peut se localiser dans les pores, et diffuser à travers le réseau poreux [52], jusqu'à éventuellement ressortir dans le vide. C'est cette capacité de l' o -Ps à sonder la porosité avant son annihilation qui est exploitée pour caractériser les couches minces poreuses.

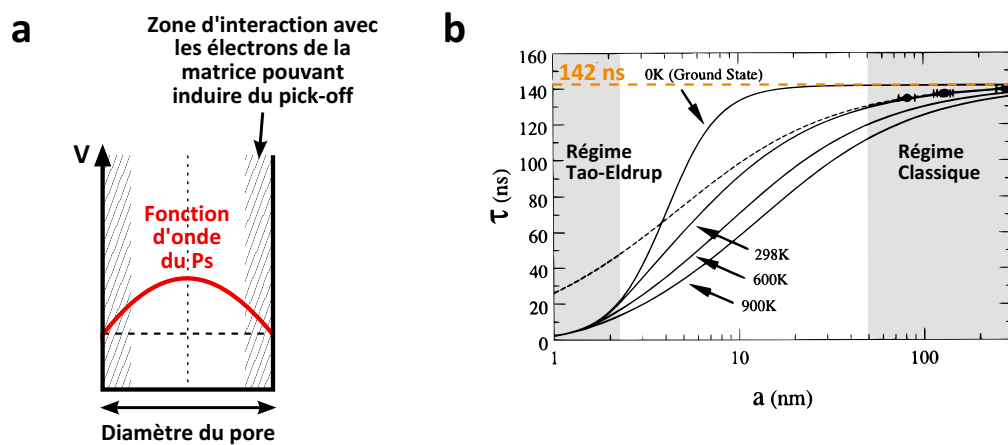


Figure 4.15 – Diminution du temps de vie de l' o -Ps en fonction de la taille des pores. **a** - Représentation schématique du puits de potentiel. Les zones hachurées représentent l'étendue du nuage électronique de la matrice dans le pore. La probabilité d'une annihilation par *pick-off* est proportionnelle au recouvrement entre ces zones et la fonction d'onde de l' o -Ps (d'après [53]). **b** - Évolution du temps de vie de l' o -Ps en fonction de la taille de pores et de la température selon le modèle de Tao et Eldrup étendu pour les grandes tailles de pores (d'après [54], pour des pores modèles cubiques).

Le positonium localisé dans la porosité peut trouver d'autres voies d'annihilation qui réduisent son temps de vie, et se manifestent par l'émission de deux photons γ seulement. En effet, le positonium peut s'annihiler avec un électron de la surface d'un pore dans le cadre d'un processus dit de *pickoff*. Comme le processus de *pickoff* est proportionnel à la probabilité pour le positonium de rentrer en contact avec la surface d'un pore, le temps de

vie de l'*o*-Ps diminue lorsque la taille des pores diminue. Tao et Eldrup [53, 55] ont ainsi proposé un modèle décrivant le temps de vie de l'*o*-Ps en fonction de la taille de pore pour le cas des micropores. Leur modèle décrit le pore comme un puits de potentiel infiniment profond, avec une probabilité d'annihilation proportionnelle au recouvrement entre la fonction d'onde du Ps et une zone d'épaisseur fixée sur les bords du puits (figure 4.15-a). Ce modèle a été étendu pour les tailles de pores supérieures, et le temps de vie évolue continûment avec la taille de pores jusqu'à tendre vers 142 ns (figure 4.15-b)[54, 56]. Il est probable que la chimie de surface des pores modifie également le temps de vie de l'*o*-Ps.

4.3.1 Caractérisation de couches poreuses de silice

L'annihilation de positons a déjà fait ses preuves dans le cadre de la caractérisation de couches poreuses de silice à basse constante diélectrique. Des mesures temporelles ou spectroscopiques peuvent être effectuées pour caractériser la structure des matériaux poreux.

Spectroscopie des photons gamma Comme précisé plus haut, l'énergie des photons gamma issus de l'annihilation du positonium dépend du processus ayant provoqué l'annihilation. Une analyse du spectre de rayonnement gamma émis permet ainsi de différencier les photons émis par chaque processus. L'annihilation de positons et de positoniums dans des processus à deux γ donne lieu à un pic centré à 511 keV dans le référentiel du centre de masse et élargi sur le spectre par effet Doppler, tandis que l'annihilation en trois photons γ se manifeste par une distribution d'énergie croissante entre 0 et 511 keV. L'intégration de chaque contribution, après calibration, permet de calculer un rapport $F_{3\gamma} = 2\gamma/3\gamma$, et d'en déduire des informations sur la structure poreuse.

Le taux $F_{3\gamma}$ ne correspond pas uniquement à une annihilation dans le vide car une part substantielle d'annihilation 3γ peut avoir lieu dans des macropores. Pour s'assurer que l'annihilation 3γ a lieu dans le vide, il est nécessaire d'effectuer une mesure de temps de vie du positonium.

Temps de vie du positonium Les mesures de temps de vie du positonium, *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy* (PALS), peuvent donner accès à la distribution de taille de pores dans le film grâce aux modèles décrits plus haut [49, 57–59].

L'extraction de la distribution de taille de pores est toutefois délicate, car la distribution de temps de vie résulte d'une inversion de Laplace effectuée sur la décroissance du signal mesuré par les scintillateurs et n'est donc pas univoque, puis le passage du temps de vie à la taille de pores repose sur un modèle géométrique. Il a ainsi été proposé que la quantité de positonium piégée dans les pores soit proportionnelle à la surface de pores [57, 60, 61].

Jusqu'à récemment, cette mesure de distribution de taille de pores n'était possible que si les pores étaient fermés (sans réémission d'*o*-Ps dans le vide), et il était donc parfois nécessaire de déposer une couche dense sur la couche poreuse pour effectuer la mesure de temps de vie. Dans ce cas, l'*o*-Ps ne peut plus s'échapper dans le vide, et finit par s'annihiler dans les pores.

Afin de prendre en compte la réémission d'*o*-Ps dans le vide, il est nécessaire d'utiliser des spectromètres dont les détecteurs sont spécialement conçus pour détecter l'intégralité des photons γ (*Wide Angle* PALS). Le montage développé au CERN est le premier au monde à permettre de type de mesures, et possède une résolution de 1 ns. Liskay *et al.* ont ainsi pu montrer récemment que les mesures de temps de vie pouvaient être étendues aux pores ouverts [62]. La sensibilité de la WA-PALS à tous les pores, fermés comme ouverts, est un point fort vis-à-vis des techniques d'adsorption, qui nécessitent l'accessibilité des pores à l'adsorbable. Ceci est particulièrement utile pour les couches low-k dont les pores sont volontairement scellés en surface par un traitement plasma [29, 58, 63].

4.3.2 Résultats expérimentaux

Fraction d'annihilation 3γ La technique de la spectroscopie des photons gamma a été utilisée pour caractériser les couches poreuses structurées par un latex en fonction du diamètre du latex et de la fraction volumique de pores. Ces mesures ont été effectuées par Laszlo Liskay au CEMHTI à Orléans [64]. L'énergie du faisceau de positons incidents peut être variée pour modifier la profondeur d'implantation des positons dans la couche, et le spectre d'énergie des photons γ est analysé afin d'extraire la part de photons provenant de l'annihilation 3γ de l'*o*-Ps. Cette annihilation 3γ peut aussi avoir lieu en partie dans les pores, car la taille de pores supérieure à 30 nm implique un temps de vie proche de 142 ns et donc une plus faible part d'annihilation par *pickoff*. La figure 4.16 présente l'évolution de la fraction d'annihilation 3γ pour des couches structurées avec un latex de diamètre 32 nm, en fonction de l'énergie des positons incidents et de la fraction volumique de pore.

La fraction d'annihilation 3γ présente, en général, un plateau pour les faibles énergies de positons correspondant à la génération d'*o*-Ps dans la couche poreuse, puis une décroissance rapide du signal quand les positons sont implantés dans le substrat dense. Les très faibles énergies donnent lieu à une implantation près de l'extrême surface et donc à un décrochement de la courbe par rapport au plateau. Lorsque la fraction volumique de pores augmente au delà de 50 %, la fraction d'annihilation 3γ augmente de manière significative. Il a été vérifié que le substrat ne participe pas à la réémission. L'interprétation plus précise des résultats nécessite une mesure de temps de vie, afin de définir dans quelle mesure l'annihilation 3γ a lieu dans le vide.

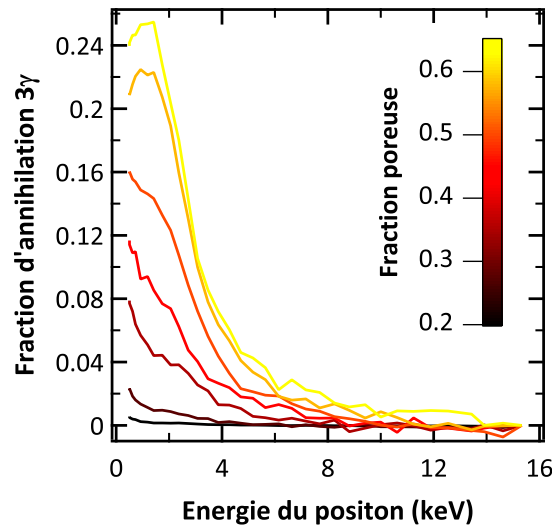


Figure 4.16 – Évolution du taux d'annihilation 3γ d' o -Ps en fonction de l'énergie des positons incidents et de la fraction volumique de pores, pour des couches poreuses structurées par un latex de 32 nm et recuites à 450 °C. La profondeur d'implantation des positons augmente avec leur énergie, et ainsi le nombre d' o -Ps s'échappant dans le vide diminue.

Temps de vie du positonium Des mesures de temps de vie du positonium ont été effectuées au CERN, sur des échantillons possédant une taille de pores de 32 nm (figure 4.17).

Le traitement des données mesurées conduit à considérer deux temps de vie τ_2 et τ_3 associés à l' o -Ps dans ce type de couches, pour des intensités de signal respectives I_2 et I_3 . Pour chaque contribution, les résultats semblent constants pour des fraction poreuses inférieures à 50 %, tandis qu'au delà l'intensité du signal augmente et les temps de vie évoluent.

Pour les fractions poreuses inférieures à 50 %, les deux contributions correspondent d'une part à la porosité provenant de l'agent structurant ($\tau_3 = 110$ ns) et d'autre part à des pores dont la taille se situe entre 1 nm et 2 nm ($\tau_2 = 16$ ns). Au delà d'une fraction poreuse de 50 %, le temps de vie long τ_3 correspond à de l'annihilation dans le vide ($\tau_3 = 142$ ns), ce qui prouve l'ouverture de la porosité permettant au positonium de s'échapper. Le temps de vie τ_2 , quant à lui, diminue.

4.3.3 Discussion

Transition d'ouverture de la porosité Afin de suivre l'évolution de la fraction d'annihilation 3γ en fonction des caractéristiques de la porosité (taille et fraction volumique de pores), la fraction d'annihilation pour une énergie incidente de 1.42 keV est relevée pour différentes couches (figure 4.18). Cette énergie est choisie pour se situer systématiquement au niveau du plateau de fraction d'annihilation 3γ , correspondant à l'implantation au

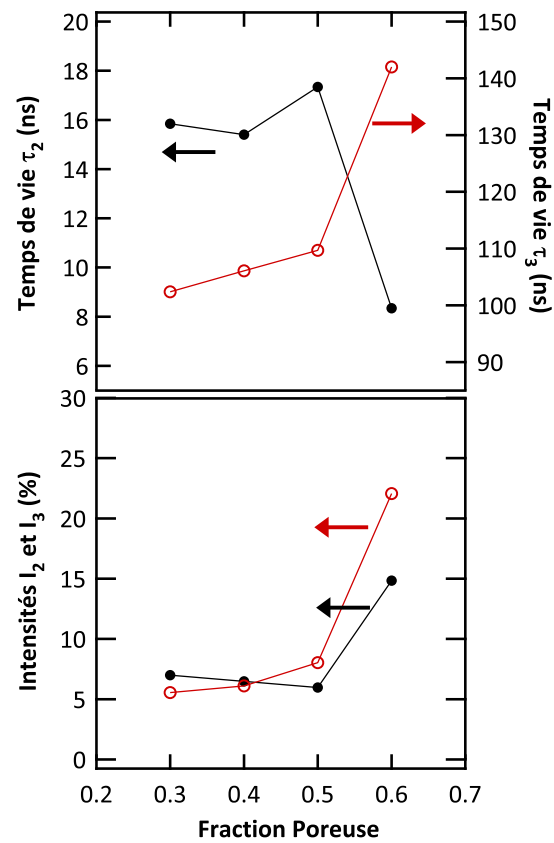


Figure 4.17 – Évolution des temps de vie du positonium mesurés sur des couches poreuses structurées par un latex de 32 nm en fonction de la fraction poreuse (énergie incidente de 2 keV). Deux populations de pores sont visibles, l'une correspondant à un temps de vie τ_2 de 16 ns et l'autre à un temps de vie τ_3 de 110 ns. L'ouverture de la porosité ($P = 60\%$) modifie ces temps de vie.

cœur des couches poreuses. Entre 45 % et 55 % de fraction poreuse, il apparaît une augmentation conséquente de la fraction d'annihilation 3γ qui peut être interprétée comme une transition d'ouverture de la porosité pour l'échappement de l'*o*-Ps, confirmée par l'augmentation du temps de vie τ_3 jusqu'à 142 ns. Cette transition est particulièrement prononcée pour le cas des pores de 32 nm. Une telle transition d'ouverture a déjà été rapportée dans la littérature sans être, toutefois, confirmée par une technique indépendante comme l'adsorption [49, 59, 62].

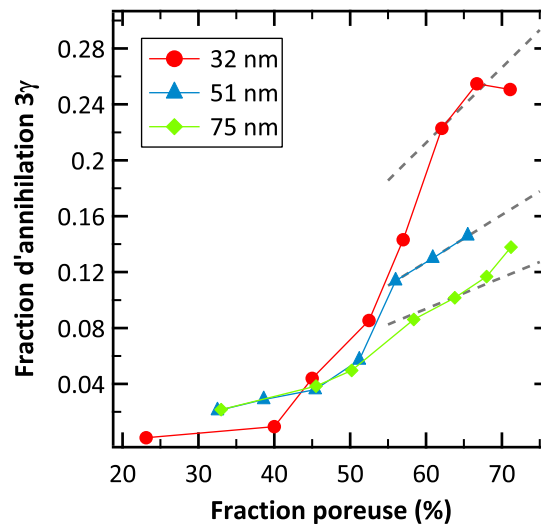


Figure 4.18 – Évolution du taux d'annihilation 3γ d'*o*-Ps en fonction de la fraction volumique de pores pour des couches poreuses recuites à 450 °C et pour une taille de porogène de 32 nm (●), 51 nm (▲) ou 75 nm (◆). L'énergie des positons incidents est fixée à 1.42 keV. Les segments pointillés correspondent à l'évolution de la fraction 3γ attendue si le taux de réémission est proportionnel à la surface de pores lorsque la porosité est ouverte.

La question de la proportionnalité du taux de réémission d'*o*-Ps avec la surface de pores est respectée une nouvelle fois. En effet, au delà du seuil d'ouverture de la porosité, l'évolution des fractions d'annihilation 3γ est bien proportionnelle à l'augmentation de la surface de pores, et le rapport entre les fractions d'annihilation pour des tailles de pores différentes est proche du rapport entre les taille de pores (segments pointillés sur la figure 4.18).

La position du seuil d'ouverture reste, quant à elle, difficile à interpréter. En effet, le seuil mesuré ici est un peu plus mou et positionné un peu plus haut que celui mesuré dans le cas de l'adsorption d'éthanol, alors que du point de vue de la taille de la sonde, le positonium est plus petit. Cependant, le comportement du positonium est celui d'une particule quantique, et une meilleure compréhension de l'interaction de la fonction d'onde du positonium avec la structure poreuse et le matériau est nécessaire pour interpréter plus finement les résultats. Des expériences complémentaires sont en cours pour affiner le positionnement du seuil d'ouverture de la porosité et vérifier la reproductibilité des

mesures.

Possibilité de sonder la microporosité La mesure de temps de vie du positonium dans les couches conduit à considérer l'existence de pores de petite taille (entre 1 nm et 2 nm) dont la signature est un temps de vie court $\tau_2 = 16$ ns quand la porosité est fermée. Ceci représente la première mesure effectuée sur les couches structurées par un latex montrant l'existence de micropores dans les murs de silice. Ceux-ci semblent fermés puisqu'ils ne sont pas sondés par l'adsorption, et que le temps de vie mesuré est court (donc l' o -Ps est piégé dans ces micropores).

La quantité de photons γ provenant de chaque type de pores est sensiblement la même ($I_2 = I_3$) quand la porosité est fermée, ce qui signifie que chaque porosité développe une surface similaire. Ceci permet d'évaluer la part volumique de microporosité Φ_μ , par rapport à la macroporosité Φ_M :

$$\frac{\Phi_\mu}{\Phi_M} = \frac{d_\mu}{d_M} \quad (4.13)$$

avec $d_\mu = 1 - 2$ nm et $d_M = 32$ nm les tailles de pores respectives de chaque population.

Ainsi, la part estimée de microporosité représente entre 4 et 6 % de la fraction volumique de macropores, soit entre 1 et 2 % de fraction microporeuse. Ce résultat est significatif de l'intérêt de la technique d'annihilation de positons pour sonder les couches poreuses. En effet, l'annihilation de positons permet seule d'implanter des sondes dans des pores fermés.

4.4 Une structure poreuse modèle

Ce chapitre a permis de présenter la caractérisation de la structure poreuse des couches de silice structurées par un latex. Elle confirme les résultats du chapitre 3 : *la structure poreuse des couches est modèle* et la part de microporosité intrinsèque dans le réseau de silice est très faible.

L'utilisation d'un porogène sous la forme de nanoparticules organiques *rigides* permet de créer une structure poreuse désordonnée composée de pores sphéroïdaux pouvant être en contact ou non. L'attraction à courte distance entre les billes de porogène implique une ouverture de la porosité pour une fraction volumique d'environ 40 %, plus faible que le seuil attendu pour des sphères dures répulsives. Ce phénomène s'explique en prenant en compte l'attraction à courte distance entre billes de polymère à travers un modèle de sphères à coque molle. La compréhension du mécanisme de percolation théorique nous permet d'envisager d'exploiter les résultats de la littérature pour relever le seuil de percolation vers des fractions poreuses plus élevées et profiter d'une meilleure stabilité des couches poreuses. Ainsi, l'utilisation d'une porosité bimodale créée à partir d'un mélange de deux latex pourrait permettre d'élever le seuil de percolation [65].

La sensibilité de l'annihilation de positons à des pores fermés a permis *seule* de montrer directement l'*existence de micropores* dans les murs de silice des couches poreuses. Leur quantité limitée et leur *caractère fermé* vis-à-vis de l'adsorption sont très intéressants du point de vue de la stabilité des couches à bas indice de réfraction. En effet, la présence de micropores ouverts n'apporte aucun gain du point de vue de l'optique, car ceux-ci sont très facilement remplis d'eau. Cependant, la surface élevée des micropores augmente l'interface de la couche avec l'eau et rend la couche plus sensible à la dégradation hydrolytique. Cette microporosité induit aussi des pertes du point de vue mécanique.

Bibliographie

- [1] Z.-M. Qi, I. Honma, and H. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(5), 053503–3.
- [2] N. Stevens and D. L. Akins, *Sens. Actuators B*, 2007, **123**(1), 59–64.
- [3] L. G. Teoh, Y. M. Hon, J. Shieh, W. H. Lai, and M. H. Hon, *Sens. Actuators B*, 2003, **96**(1-2), 219–225.
- [4] Y. Shimizu, T. Hyodo, and M. Egashira, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**(6), 1389–1398.
- [5] T. Hyodo, K. Sasahara, Y. Shimizu, and M. Egashira, *Sens. Actuators B*, 2005, **106**(2), 580–590.
- [6] C.-T. Wang and C.-L. Wu, *Thin Solid Films*, 2006, **496**(2), 658–664.
- [7] J. Rouquerol, F. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press Inc, 1999.
- [8] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**(4), 603 – 619.

- [9] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, Wiley-Interscience Publication, 1979; chapter 6. The Surface Chemistry of Silica, pp. 622–714.
- [10] L. T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 2000, **173**(1-3), 1–38.
- [11] M. A. Natal-Santiago and J. A. Dumesic, *J. Catal.*, 1998, **175**(2), 252–268.
- [12] A. Ayral, A. El Mansouri, M.-P. Vieira, and C. Pilon, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, **17**(11), 883–885.
- [13] R. Azzam and N. Bashara, *Ellipsometry And Polarized Light*, North Holland, Amsterdam, Netherlands, 1987.
- [14] E. M. Yeatman, M. Green, E. J. C. Dawnay, M. A. Fardad, and F. Horowitz, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1994, **2**(1), 711–715.
- [15] S. Zangooie, R. Bjorklund, and H. Arwin, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**(11), 4027–4035.
- [16] M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, and F. N. Dultsev, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2000, **18**(3), 1385–1391.
- [17] S. Zangooie and H. Arwin, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**(6), G297–G302.
- [18] D. J. Taylor, P. F. Fleig, and S. L. Hietala, *Thin Solid Films*, 1998, **332**(1-2), 257–261.
- [19] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. Bruneau, and C. Sanchez, *Langmuir*, 2005, **21**(26), 12362–12371.
- [20] R. A. May, M. N. Patel, K. P. Johnston, and K. J. Stevenson, *Langmuir*, 2009, **25**(8), 4498–4509.
- [21] F. N. Dultsev, *Thin Solid Films*, 2004, **458**(1-2), 137–142.
- [22] C. Himcinschi, M. Friedrich, S. Frühauf, S. E. Schulz, T. Gessner, and D. R. T. Zahn, *Thin Solid Films*, 2004, **455-456**, 433–437.
- [23] A. Bourgeois *Adsorption et condensation de gaz dans des couches minces diélectriques mésoporeuses suivies par ellipsométrie spectroscopique* PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 2005.
- [24] M. Matheron *Films mésoporeux hybrides organiques-inorganiques : synthèse, organisation des pores et application en optique ophtalmique* PhD thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France, 2005.

- [25] L. N. Protasova, E. V. Rebrov, Z. R. Ismagilov, and J. C. Schouten, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **123**(1-3), 243–252.
- [26] A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, S. Fisson, B. Demarets, D. Grosso, F. Cagnol, C. Sanchez, and J. Rivory, *Thin Solid Films*, 2004, **447-448**, 46–50.
- [27] A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, V. Jousseau, N. Rochat, S. Fisson, B. Demarets, and J. Rivory, *Thin Solid Films*, 2004, **455-456**, 366–369.
- [28] K. P. Mogilnikov and M. R. Baklanovz, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, **5**(12), F29–F31.
- [29] W. Puyrenier, V. Rouessac, L. Broussous, D. Rébiscoul, and A. Ayral, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, **106**(1-3), 40–48.
- [30] M. C. Fuertes, S. Colodrero, G. Lozano, A. R. Gonzalez-Elipé, D. Grosso, C. Boissiere, C. Sanchez, G. J. d. A. A. Soler-Illia, and H. Miguez, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(9), 3157–3163.
- [31] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**(2), 309–319.
- [32] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**(7), 1723–1732.
- [33] J. R. Krivacic and D. W. Urry, *Anal. Chem.*, 1970, **42**(6), 596–599.
- [34] S. Uemura, M. Fujii, H. Hashimoto, and N. Nagai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**, 5312–5313.
- [35] B. Bhushan, D. Hansford, and K. K. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2006, **24**(4), 1197–1202.
- [36] M. Kruk and M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**(18), 4732–4739.
- [37] D. Stauffer, *Introduction to percolation theory*, Taylor & Francis, London, 1985.
- [38] S. Torquato, *Random Heterogeneous Materials – Microstructure and Macroscopic Properties*, Springer-Verlag New York Inc., 2002.
- [39] J. G. Berryman, *Phys. Rev. A*, 1983, **27**(2), 1053–1061.
- [40] N. Wagner, I. Balberg, and D. Klein, *Phys. Rev. E*, 2006, **74**(1), 011127.
- [41] S. B. Lee and S. Torquato, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**(5), 3258–3263.
- [42] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**(10), 3841–3851.
- [43] B. C. Bunker, *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, **179**, 300–308.

- [44] R. H. Doremus, *Glass science, 2nd. Edition*, Wiley-Interscience Publication, New-York, 1994.
- [45] R. Conradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(3), 728–735.
- [46] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, Wiley-Interscience Publication, 1979 ; chapter 1. The Occurrence, Dissolution, and Deposition of Silica, pp. 3 –115.
- [47] J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, EDP Sciences, 1994.
- [48] P. J. Schultz and K. G. Lynn, *Rev. Mod. Phys.*, 1988, **60**(3), 701–781.
- [49] M. P. Petkov, C. L. Wang, M. H. Weber, and K. G. Lynn, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 2725–2734.
- [50] D. W. Gidley, H.-G. Peng, and R. S. Vallery, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2006, **36**(1), 49–79.
- [51] Y. Kobayashi, K. Ito, T. Oka, and H. K, *Radiat. Phys. Chem.*, 2007, **76**(2), 224–230.
- [52] Y. Nagashima, M. Kakimoto, T. Hyodo, K. Fujiwara, A. Ichimura, T. Chang, J. Deng, T. Akahane, T. Chiba, K. Suzuki, B. T. A. McKee, and A. T. Stewart, *Phys. Rev. A*, 1995, **52**(1), 258–265.
- [53] S. J. Tao, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 5499–5510.
- [54] D. W. Gidley, W. E. Frieze, T. L. Dull, A. F. Yee, E. T. Ryan, and H.-M. Ho, *Phys. Rev. B*, 1999, **60**(8), R5157–.
- [55] M. Eldrup, D. Lightbody, and J. N. Sherwood, *Chem. Phys.*, 1981, **63**(1-2), 51–58.
- [56] T. L. Dull, W. E. Frieze, D. W. Gidley, J. N. Sun, and A. F. Yee, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**(20), 4657–4662.
- [57] D. W. Gidley, W. E. Frieze, T. L. Dull, J. Sun, A. F. Yee, C. V. Nguyen, and D. Y. Yoon, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(10), 1282–1284.
- [58] M. P. Petkov, M. H. Weber, K. G. Lynn, K. P. Rodbell, and S. A. Cohen, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(15), 2146–2148.
- [59] L. Liskay, C. Corbel, P. Perez, P. Desgardin, M.-F. Barthe, T. Ohdaira, R. Suzuki, P. Crivelli, U. Gendotti, A. Rubbia, M. Etienne, and A. Walcarius, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(6), 063114–3.
- [60] A. P. Mills, *Phys. Rev. Lett.*, 1978, **41**(26), 1828–1831.

- [61] K. Venkateswaran, K. L. Cheng, and Y. C. Jean, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**(12), 2465–2469.
- [62] L. Liskay, C. Corbel, L. Raboin, J.-P. Boilot, P. Perez, A. Brunet-Bruneau, P. Crivelli, U. Gendotti, A. Rubbia, T. Ohdaira, and R. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(12), 124103–3.
- [63] J.-N. Sun, D. W. Gidley, T. L. Dull, W. E. Frieze, A. F. Yee, E. T. Ryan, S. Lin, and J. Wetzel, *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(9), 5138–5144.
- [64] P. Desgardin, L. Liskay, M.-F. Barthe, L. Henry, J. Briaud, M. Saillard, L. Lepolotec, C. Corbel, G. Blondiaux, A. Colder, P. Marie, and M. Levalois, *Materials Science Forum*, 2001, **363-365**, 523.
- [65] D. Bouvard and F. Lange, *Acta Metallurgica et Materialia*, 1991, **39**(12), 3083–3090.

Propriétés mécaniques

Les revêtements déposés sur du verre sont soumis à différents types de sollicitations mécaniques pendant l'élaboration du produit verrier, puis pendant son utilisation. De plus, l'ajout d'une ou de plusieurs couches modifie les conditions du contact et donc le comportement mécanique de la surface. L'apparition de défauts, comme la rayure, sur la surface du verre en dégrade les propriétés mécaniques et optiques (objectives), mais aussi la qualité esthétique (subjective).

Il est ainsi important de comprendre de manière détaillée le comportement mécanique des couches minces déposées sur du verre. De plus, le fait d'introduire de la porosité dans un matériau altère ses propriétés mécaniques telles que son élasticité ou sa ténacité. Il est donc nécessaire, quand l'utilisation de matériaux poreux est essentielle pour l'application, de maîtriser cette perte de propriétés mécaniques par rapport au matériau massif en comprenant le mécanisme. Cette compréhension est encore plus cruciale dans le cas de couches sol-gel car leurs propriétés mécaniques dépendent fortement des conditions d'élaboration.

Ce chapitre présente tout d'abord les grands concepts concernant les propriétés mécaniques des couches minces, puis l'étude du comportement mécanique des couches minces poreuses de silice structurées par un latex. L'aspect spécifique de la prise de contrainte pendant le traitement thermique des couches sol-gel est finalement abordé.

5.1 Propriétés mécaniques des couches minces

Les sollicitations mécaniques des couches minces pendant leur utilisation sont diverses (rayure, impact, compression) et complexes dans le sens où elles impliquent un large éventail de propriétés mécaniques ou physiques : élasticité, plasticité, ténacité, adhésion, frottement.

La réponse mécanique d'un système composé d'une couche mince sur un substrat implique le couplage entre deux interfaces parallèles, et donc la prise en compte de trois

corps (figure 5.1). Les caractéristiques de ce couplage mécanique résultent des différents paramètres :

- la géométrie du contact
- les propriétés mécaniques de chacun des trois corps
- les propriétés physico-chimiques des interfaces

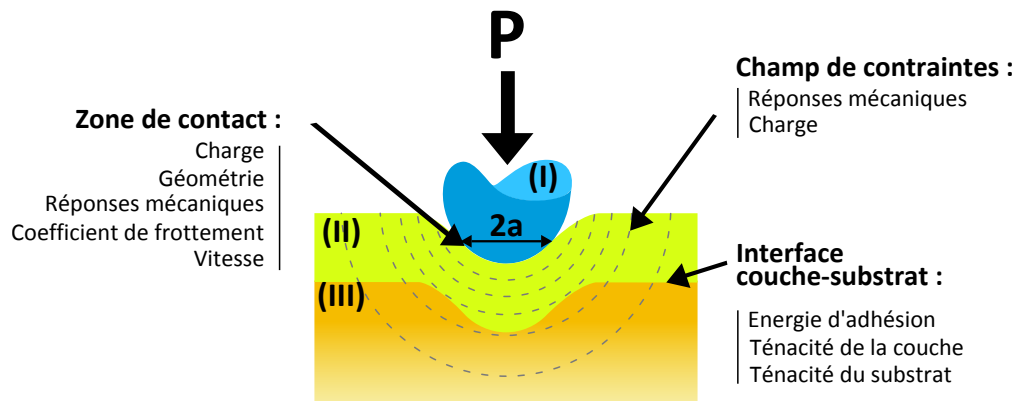


Figure 5.1 – Schéma représentatif de la situation mécanique du contact sur un substrat revêtu. La couche est considérée comme mince si le champ de déformation sous le chargement atteint l'interface avec le substrat.

De plus, chacune des interfaces est le siège de problématiques spécifiques. L'interface supérieure est régie par un problème de contact : la charge appliquée sur cette interface influence la géométrie de ce contact et la portée du champ de déformation élastique, qui peut atteindre l'interface inférieure. C'est ce qui détermine le caractère *mince* ou non de la couche. Le chargement au niveau de l'interface inférieure induit par le contact peut provoquer la propagation de fractures soit à l'interface, soit dans l'un des corps, selon l'énergie d'adhésion et la ténacité de chacun des matériaux. De plus, les contraintes résiduelles présentes dans la couche contribuent également au chargement mécanique.

Pour analyser de manière quantitative le problème du contact, il est donc nécessaire de :

- mesurer indépendamment les lois mécaniques et physico-chimiques qui déterminent le comportement de chacun des corps
- développer d'un point de vue conceptuel les différents mécanismes de sollicitation mécanique dans le cas particulier du substrat revêtu

Par exemple, le frottement d'un objet solide sur une couche la sollicite à la fois en compression (sous le contact), et en tension (à l'arrière du contact). Les contraintes appliquées sur la couche dépendent ainsi du coefficient de frottement entre la surface du frotteur et celle de la couche, du chargement normal appliqué, de la vitesse du frotteur et de sa forme. Si les contraintes appliquées sont trop fortes, la couche pourra se déformer de manière irréversible, voire se décoller du substrat ou fissurer, selon que la ténacité de

l'interface ou la ténacité de la couche elle-même est la plus faible [1].

Certaines propriétés intrinsèques des couches poreuses de silice structurées par un latex sont présentées ci-après de manière détaillée afin de bâtir une stratégie de compréhension du comportement mécanique d'une couche sur un substrat.

5.2 Mesure des propriétés mécaniques des couches poreuses par nanoindentation

Dans cette partie sont introduites les notions de base pour la caractérisation mécanique des couches poreuses structurées par un latex, grâce à la technique simple et puissante qu'est la nanoindentation [2]. Les principes généraux de la nanoindentation sont d'abord présentés suivis des résultats expérimentaux obtenus sur des monolithes de silice poreuse. Le point suivant permet de présenter les problématiques liées à la caractérisation par nanoindentation de couches minces déposées sur un substrat. Ceci permet de dégager une stratégie de caractérisation des couches poreuses dont les résultats sont finalement présentés. L'analyse plus générale des résultats dans le cadre du comportement mécanique du matériau poreux est effectuée dans la section suivante.

5.2.1 Nanoindentation

L'essai d'indentation consiste à enfoncer, en appliquant une force normale, une pointe de géométrie donnée dans un matériau (figure 5.2). Ce type d'essais met en jeu à la fois des effets de déformation élastique, réversibles, et des effets plastiques, irréversibles. En règle générale, la charge correspond à une déformation élasto-plastique, tandis que la décharge correspond à la restitution partielle de l'énergie élastique du matériau. Le comportement élastique d'un matériau est caractérisé par son module d'Young E et son coefficient de Poisson ν qui permettent de relier contrainte appliquée et déformation du matériau grâce à la loi de Hooke. Le caractère plastique d'un matériau, quant à lui, est accessible en indentation à travers la notion un peu vague de dureté H , généralement définie comme étant le rapport de la charge appliquée sur l'aire de la zone de contact entre l'indenteur et le matériau.

L'expérience de *nanoindentation* consiste donc à effectuer un essai d'indentation pour des pénétrations de l'ordre de la centaine de nanomètres jusqu'à quelques microns. A ces échelles, il devient difficile d'accéder directement à l'un des paramètres majeurs de l'essai, la taille de la zone de contact entre l'indenteur et la surface. Seulement trois observables expérimentales sont en fait accessibles (figure 5.2). Les deux plus triviales sont la force appliquée P et la pénétration de l'indenteur δ , tandis que la troisième correspond à la raideur du contact S définie par la dérivée de la force P par rapport à la pénétration δ lors d'une décharge infinitésimale de l'indenteur.

Mesure de la raideur en continu Lors d'un essai d'indentation instrumentée classique, il est possible de suivre pendant tout l'essai l'évolution de la charge appliquée P en fonction de la pénétration dans la surface δ . La raideur du contact S , cependant, n'est obtenue qu'en un seul point au moment de la décharge, de telle sorte qu'il est nécessaire d'effectuer un certain nombre d'essais à profondeur variable pour pouvoir suivre son évolution. Pour y remédier et accéder à la raideur de contact sur toute la gamme de chargement, la méthode de mesure continue de la raideur, ou *Continuous Stiffness Measurement* (CSM) a été proposée [3]. La méthode consiste à superposer au chargement en rampe appliqué à l'échantillon, un chargement sinusoïdal de très faible amplitude (1 nm). Cela revient à effectuer, pour chaque oscillation, une décharge infinitésimale permettant d'accéder à la raideur du contact pour cette profondeur d'indentation. Grâce à la méthode CSM il est ainsi possible de suivre les trois observables P , δ et S en continu pendant tout l'essai et d'accéder à l'évolution des propriétés mécaniques.

Analyse des données Les données de nanoindentation sont généralement analysées suivant la méthode proposée par Oliver et Pharr [4], reposant sur deux hypothèses principales :

- La décharge infinitésimale d'un indenteur axisymétrique est de nature purement élastique. Elle est donc décrite par la raideur de contact S :

$$S = 2aE^* \quad (5.1)$$

où $E^* = \frac{E}{1-\nu^2}$ est le module réduit du matériau et a le rayon de contact.

- La déflexion h_s de la surface à l'extérieur de la zone de contact est supposée purement élastique.

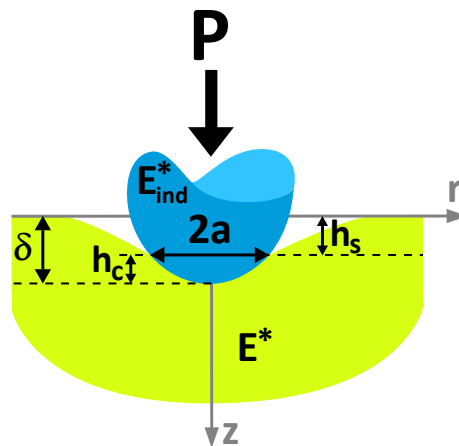


Figure 5.2 – Représentation schématique des grandeurs introduites par Oliver et Pharr pour décrire l'essai de nanoindentation.

La méthode d'Oliver et Pharr se décompose ainsi en trois équations (figure 5.2). A partir des hypothèses, et de la mesure de P , δ et S , le rayon de contact a peut être évalué à partir de la hauteur h_c définie sur la figure 5.2 et de la pénétration δ :

$$h_c = \delta - \epsilon \frac{P}{S} \quad (5.2)$$

où ϵ est un paramètre traduisant la géométrie de la pointe ($\epsilon = 0.75$ pour une sphère et $\epsilon = \frac{2}{\pi}(\pi - 2)$ pour un cône).

Cette évaluation du rayon de contact peut donc être injectée dans les équations 5.3 et 5.4 pour en déduire module réduit et dureté :

$$E^* = \frac{S}{2\beta a} \quad (5.3)$$

où β est un coefficient correcteur proche de 1 permettant de compenser éventuellement le caractère non axisymétrique de l'indenteur. Puis :

$$H = \frac{P}{\pi a^2} \quad (5.4)$$

Cette méthode s'appuyant sur la raideur harmonique du contact, les modules et dureté ainsi déduits sont qualifiés d'*harmoniques*.

Indenteur Berkovich et défaut de pointe Les essais de nanoindentation sont effectués avec un indenteur Berkovich, une pointe pyramidale possédant un demi-angle au sommet de 65.3° . Bien que non axisymétrique, cet indenteur est assimilé, pour l'analyse, à un indenteur conique de demi-angle au sommet $\omega = 70.3^\circ$.

Une pointe Berkovich n'est jamais parfaite, et son extrémité est souvent émoussée, de telle sorte que le début de l'indentation correspond à l'indentation par un indenteur sphérique de rayon de l'ordre de 10 nm. Ce phénomène peut être pris en compte, mais signifie surtout que le début d'une courbe d'indentation (premiers 100 nm) est peu exploitable car mal décrit dans les équations [5]. La méthode que nous utilisons pour prendre en compte ce défaut consiste à traiter le début de la courbe d'indentation dans le cadre de l'indentation par un indenteur sphérique du même rayon que le défaut de pointe. Le rayon du défaut de pointe est déterminé au préalable en effectuant un essai d'indentation dans de la silice amorphe, de telle sorte que le module élastique déterminé soit constant dès le début de l'indentation.

5.2.2 Propriétés mécanique d'un matériau de référence

Comme nous le discuterons plus loin, l'indentation d'une couche mince présente certaines contraintes, et particulièrement dans le cas de l'indentation d'un matériau macroporeux. Pour s'affranchir dans un premier temps de cette complexité, nous avons

d'abord effectué une étude des propriétés mécaniques d'un matériau « *massif* » poreux (monolithe), dont la préparation et la caractérisation sont détaillés en annexe A. Nous discuterons plus loin de la validité de cette approche.

Des essais de nanoindentation ont été effectués sur des monolithes poreux de silice préparés avec des latex de taille variable (32, 60 et 84 nm) et pour différentes fractions volumiques de latex. La figure 5.3 présente un exemple de résultat obtenu sur un monolithe structuré par un latex de 84 nm, en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur et de la fraction volumique de latex. Sur chaque courbe, il apparaît qu'il faut atteindre une certaine pénétration dans le matériau avant de mesurer une grandeur stable. Ceci correspond non seulement au défaut de pointe, mais surtout à deux paramètres importants liés au matériau :

- le matériau est sous la forme de monolithe et bien souvent celui-ci a fissuré durant le recuit. La surface sur laquelle l'indentation est effectuée est donc une surface de fissure très rugueuse et il faut atteindre une certaine profondeur d'indentation avant que le rayon de contact soit grand devant l'échelle de rugosité.
- ensuite, et c'est le point le plus important concernant l'indentation dans la silice poreuse structurée par un latex, le matériau étudié est *inhomogène* à l'échelle de la centaine de nanomètres, puisque c'est l'échelle de la taille de la porosité. Il faut donc atteindre une certaine profondeur d'indentation pour que le rayon de contact soit grand devant la taille de pores.

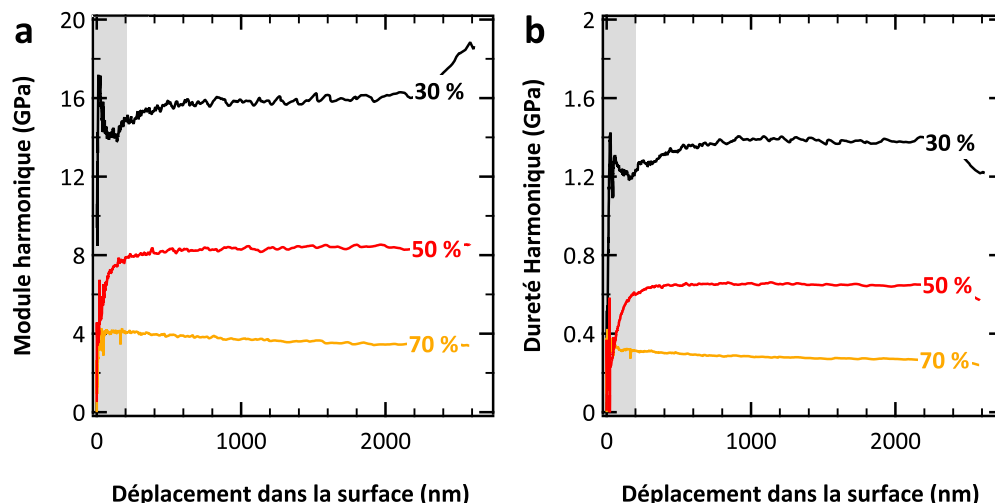


Figure 5.3 – Exemples de courbes expérimentales de nanoindentation en fonction de la profondeur d'indentation sur des monolithes de silice poreuse structurés avec un latex de 84 nm pour des fractions volumiques de latex P variables. **a.** Module harmonique - **b.** Dureté harmonique. Les zones grisées correspondent à la zone d'établissement du contact homogène.

Malgré ces remarques sur le début des courbes d'indentation, il est tout à fait possible d'extraire les propriétés mécaniques des monolithes poreux, car module et dureté sont stables sur une indentation jusqu'à 3 μm de profondeur. La figure 5.4 présente les résultats obtenus pour les différents monolithes préparés. Il apparaît ainsi que module et dureté semblent suivre une décroissance exponentielle avec la fraction volumique de pores sans qu'il apparaisse un effet de la taille de pores.

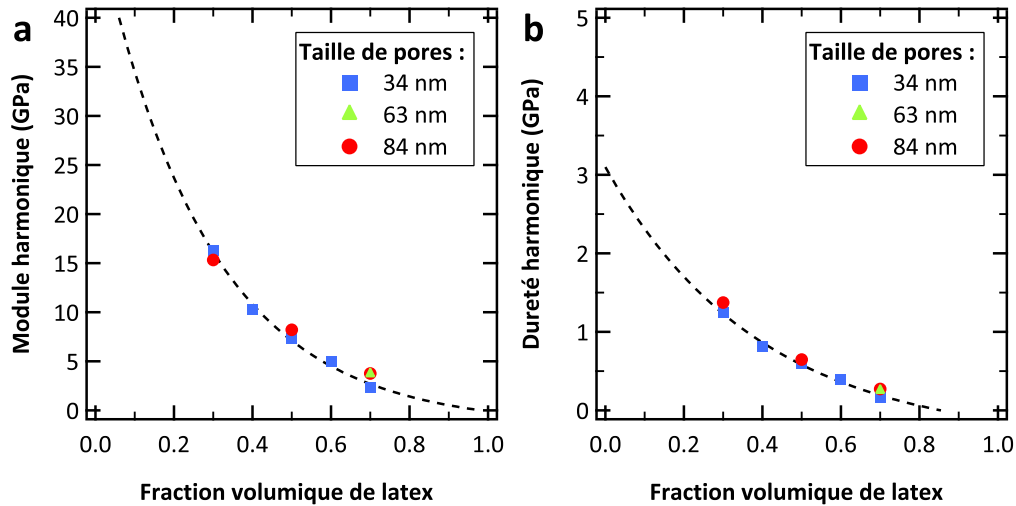


Figure 5.4 – Évolution du module harmonique et de la dureté harmonique en fonction de la fraction volumique de latex de monolithe poreux. **a.** Module harmonique - **b.** Dureté harmonique. Les courbes en pointillés correspondent à des décroissances exponentielles et servent à guider le regard.

Ces résultats sont encourageants car ils permettent de dégager une tendance similaire pour les propriétés mécaniques, module élastique et dureté, du matériau poreux qui sert de référence pour l'indentation des couches poreuses.

5.2.3 Nanoindentation sur un substrat revêtu d'une couche mince

Le paragraphe précédent a permis de montrer que la nanoindentation couplée à une méthode correcte d'analyse des données permet une caractérisation satisfaisante des propriétés mécaniques d'un monolithe poreux. L'application la plus courante de la nanoindentation reste néanmoins la caractérisation mécanique de revêtements minces. Dans ce cas, l'épaisseur finie du revêtement complique l'analyse des données.

Influence du substrat Du fait que la taille caractéristique du contact est du même ordre de grandeur que l'épaisseur d'une couche mince déposée sur un substrat, les grandeurs mécaniques mesurées lors d'un essai de nanoindentation sont celles d'un système composite inhomogène présentant idéalement les propriétés mécaniques de la couche à faible pénétration et celles du substrat à forte pénétration (figure 5.5).

A faible pénétration, le rayon de contact a est faible devant l'épaisseur du film, et le

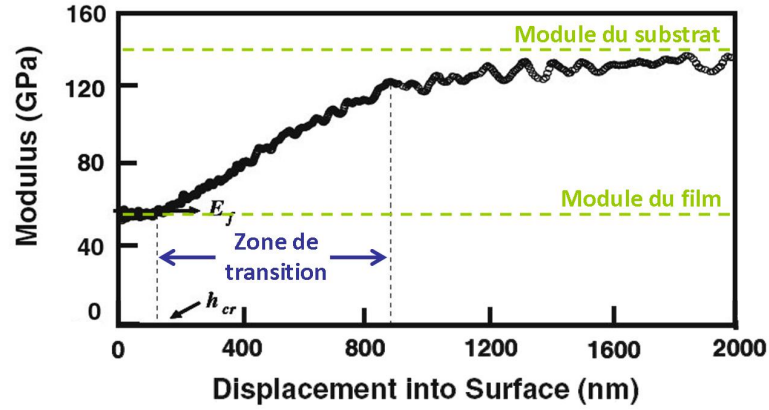


Figure 5.5 – Évolution du module élastique en fonction de la profondeur d'indentation dans une couche de carbone amorphe de 1125 nm déposée sur du silicium (adapté de [6]).

système composite se comporte comme le film massif. À mesure que le rayon de contact croît, la contribution du substrat à la déformation devient de plus en plus importante. Dans le cas représenté sur la figure 5.5, la raideur composite du système croît car le substrat est plus raide que la couche. Enfin, lorsque le rayon de contact est très grand, l'influence de la couche devient négligeable.

Cette interprétation met en évidence un point essentiel pour la caractérisation de couches minces : la profondeur sur laquelle l'influence du substrat est négligeable diminue avec l'épaisseur de la couche. Il est parfois même impossible d'observer cette zone expérimentalement, soit parce que la couche est trop fine, soit parce que cette zone est masquée par le défaut de pointe décrit plus haut. Dans ce cas, il est nécessaire d'exploiter la zone de transition pour en extraire les propriétés mécaniques de la couche. Pour cela, l'approche générale consiste à modéliser le module équivalent du substrat revêtu sous la forme d'une loi de mélange du type :

$$E_{eq}^* = E_{sub}^* + (E_{couche}^* - E_{sub}^*)\Phi(a/t) \quad (5.5)$$

où a est le rayon de contact, t l'épaisseur de la couche puis E_{couche}^* et E_{sub}^* les modules élastiques réduits de la couche et du substrat. Différents modèles sont disponibles dans la littérature pour proposer une fonction Φ adaptée. Ces approches peuvent être d'une complexité croissante, en partant de modèles totalement empiriques [7], en passant par des modèles analytiques approchés [8–12] ou enfin par des modèles numériques [6, 13–15]. L'application d'un modèle par rapport à un autre dépend de nombreux facteurs, et certains travaux permettent de comparer les approches [10, 16]. Il ressort de ces comparaisons que dans le cas simple d'une couche complaisante sur un substrat raide avec des coefficients de Poisson similaires pour la couche et le substrat, l'écart entre différents modèles est faible, tandis que dans les cas plus complexes, les modèles numériques sont

plus précis.

Toutes ces approches pour prendre en compte le caractère composite de la réponse mécanique sont essentiellement appliquées à l'extraction du comportement élastique de la couche, mais pas pour en déterminer la dureté. En effet, l'influence du substrat sur le module élastique est à grande portée, car le champ de déformation élastique induit par la charge possède une grande étendue [17–19] (au moins une dizaine de fois le rayon de contact), tandis que l'effet sur la dureté se manifeste beaucoup moins. Cette différence sera rappelée lors de la présentation des résultats expérimentaux.

Rupture de l'interface Toutes les considérations précédentes sur la prise en compte du système composite ne considèrent l'endommagement que par déformation plastique. Une autre voie d'endommagement lors de l'essai d'indentation est la fissuration à l'interface entre la couche et le substrat, ou *délamination* (figure 5.6). Ce mode d'endommagement permet de dissiper une partie de la contrainte par décollement de l'interface et flambement de la couche autour de la zone indentée.

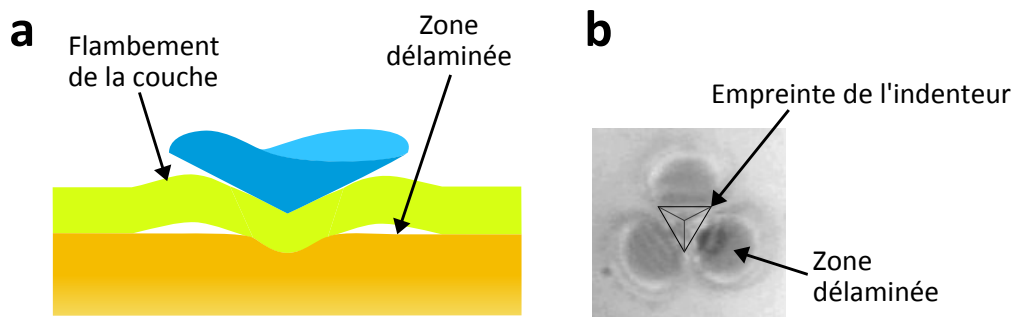


Figure 5.6 – **a** - Représentation schématique de la délamination d'une couche pendant un essai d'indentation. **b** - Cliché de microscopie optique d'un indent dans une couche de silice déposée sur du silicium présentant des zones de délamination.

Durant l'essai d'indentation, la délamination rend l'interprétation des données presque impossible, car une partie de la charge appliquée est dissipée par le flambement de la couche, et le rayon de contact s'en trouve modifié. La méthode d'Oliver et Pharr n'est alors plus applicable et le module élastique mesuré semble décroître. Les courbes expérimentales sont en général présentées jusqu'à la profondeur maximale d'indentation, mais le module élastique après le début de la délamination n'est pas pris en compte.

Cas des couches poreuses structurées par un latex Après cette présentation des deux points principaux qui compliquent l'essai de nanoindentation sur un substrat revêtu, il apparaît qu'il est important d'obtenir des données de bonne qualité dès le début de la pénétration de l'indenteur dans la couche, afin de minimiser l'effet du substrat et d'éviter que la délamination ne vienne perturber l'analyse. Cependant, comme déjà dit plus haut, les couches poreuses de silice structurées par un latex ne sont pas homogènes à l'échelle

de la taille de pores (de l'ordre de 100 nm) et il est nécessaire de bien pouvoir modéliser la zone de transition pour laquelle les propriétés élastiques sont composites entre la couche et le substrat, car ce sera sans doute la seule zone accessible.

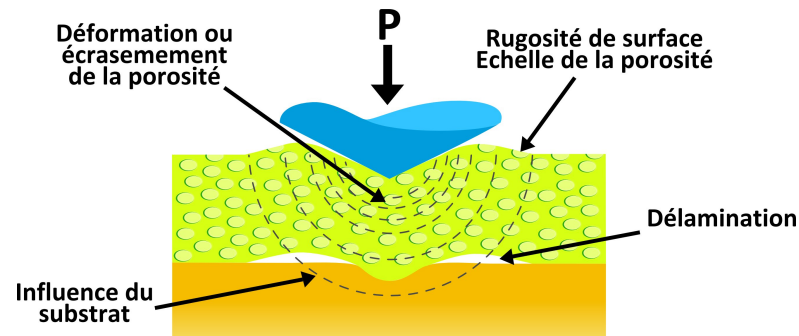


Figure 5.7 – Principales caractéristiques de l'essai d'indentation dans une couche poreuse.

De plus, il n'est pas possible *a priori* de savoir comment la structure poreuse se comportera sous la pointe de l'indenteur. En effet, sous la contrainte, l'on peut s'attendre à ce que les pores se déforment élastiquement ou plastiquement, voire qu'ils s'effondrent de manière fragile. Dans tous les cas, le comportement observé sur les données mécaniques sera différent. A ce sujet, les résultats obtenus sur les monolithes poreux ont donné une première information qui est que la déformation de la structure poreuse ne semble pas induire de variation du module élastique ou de la dureté pendant l'essai.

Tous ces points à garder à l'esprit pour l'indentation des couches poreuses de silice sont résumés dans la figure 5.7.

5.2.4 Propriétés mécaniques des couches poreuses

Les propriétés mécaniques des couches poreuses de silice structurées par un latex ont été étudiées de manière systématique en faisant varier les paramètres importants pour la couche, taille de pores et fraction volumique de pores, et les paramètres importants pour permettre l'analyse des données, épaisseur de la couche et type de substrat. Comme déjà présenté plus haut, il n'est pas observé d'effet de la taille de pores sur les propriétés mécaniques, c'est pourquoi les résultats expérimentaux présentés ici ne concernent que des couches structurées avec un latex de 60 nm de diamètre.

Les figures 5.8-a et 5.8-b présentent les résultats mécaniques obtenus pour des couches poreuses de 1.1 μm d'épaisseur déposées sur du verre, pour des fractions poreuses variables. Il apparaît tout d'abord, comme déjà précisé plus haut, que module élastique et dureté ne présentent pas le même type de comportement en fonction de la profondeur d'indentation, ni en fonction de la fraction volumique de pores. Cette différence a pour origine la moindre sensibilité au substrat de la mesure de dureté que celle du module élastique. Il est ainsi possible de dégager plusieurs zones sur les courbes d'indentation correspondant à certains

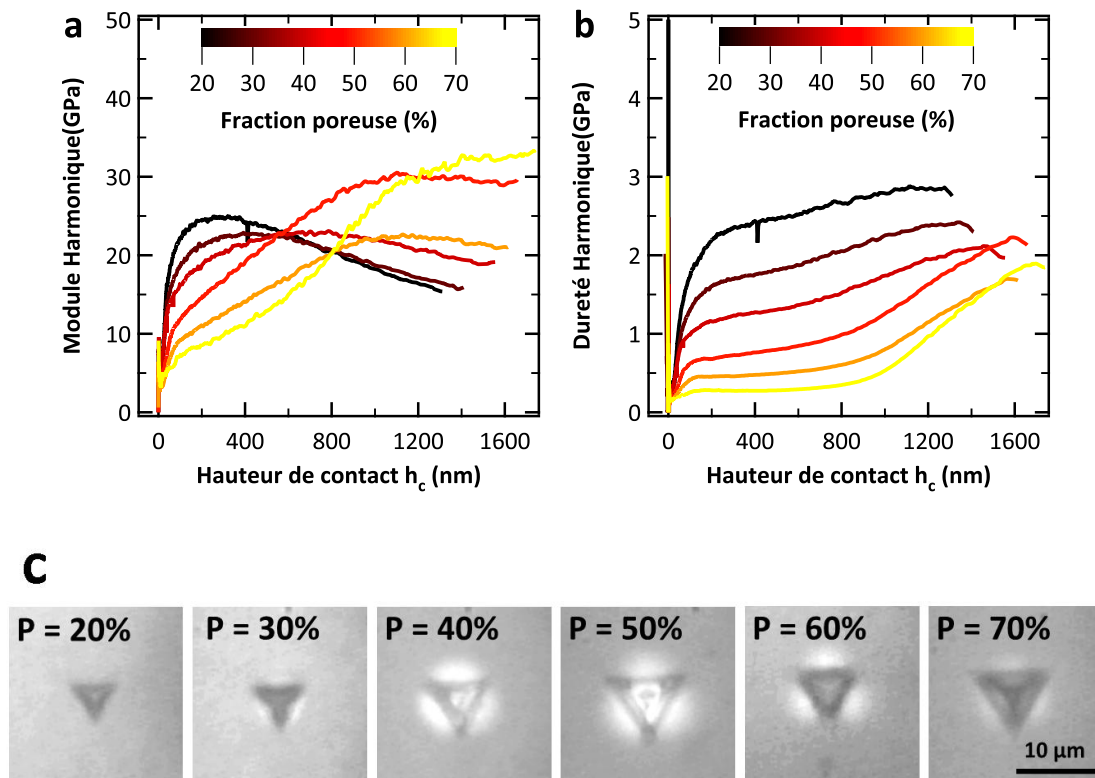


Figure 5.8 – Exemples de courbes expérimentales de nanoindentation en fonction de la profondeur d'indentation sur des couches de silice poreuse structurées avec un latex de 60 nm pour des fractions volumiques de latex P variables (épaisseur $1.1\ \mu\text{m}$, recuit $450\ ^\circ\text{C}$, le substrat est du verre). **a.** Module harmonique - **b.** Dureté harmonique - **c.** Clichés de microscopie optique des indents.

phénomènes présentés plus haut :

- la zone (I) correspond au début de l'indentation et à l'établissement d'un contact homogène entre la pointe Berkovich et la couche poreuse
- la zone (II) couvre la transition par laquelle l'effet du substrat se fait de plus en plus sentir sur la mesure de module élastique, tandis que la mesure de dureté est stable car l'effet du substrat est faible. C'est cette zone qui est exploitable pour extraire les propriétés mécaniques des couches.
- la zone (III) est marquée par le processus de délamination.

L'étendue de chacune des zones, en particulier celle de la zone (II), varie en fonction de la fraction poreuse. En effet, il apparaît sur les clichés de microscopie optique présentés sur la figure 5.8-c que le processus de délamination ne se produit pas de la même façon lorsque la fraction poreuse varie. L'origine de cette variation est complexe car elle dépend de la variation de module élastique, d'énergie d'adhésion voire de ténacité (cet aspect sera présenté à la fin de ce chapitre).

L'analyse des essais d'indentation semble plus simple à effectuer du point de vue de la déformation plastique car les courbes de dureté présentent presque toutes un plateau. C'est pourquoi l'analyse de la dureté est d'abord effectuée. L'analyse de l'évolution du module élastique demande une analyse plus poussée qui sera présentée ensuite.

Déformation plastique Au regard de la figure 5.8-c, il apparaît que la taille de l'empreinte résiduelle de l'indenteur croît lorsque la fraction poreuse augmente. Ce premier constat qualitatif nous invite à analyser plus précisément ce phénomène en suivant l'évolution du retour élastique avec la fraction volumique de pores. Le retour élastique est quantifié en faisant le rapport entre la profondeur parcourue pendant la décharge h_{ret} et la profondeur totale d'indentation h_{tot} , comme représenté sur la figure 5.9-a. En fait, le retour élastique pour un système à couches dépend de la profondeur d'indentation, c'est pourquoi nous avons suivi le retour élastique en fonction de la profondeur d'indentation, en réalisant différents essais d'indentation à des profondeurs croissantes. Les résultats de retour élastique en fonction de la profondeur d'indentation et de la fraction poreuse pour des couches d'1.1 μm sur du verre sont présentés sur la figure 5.9-b.

Le premier constat concernant le retour élastique est que la hiérarchie en fonction de la fraction volumique de pores est respectée, en ce sens que les couches les plus poreuses présentent un retour élastique plus faible, c'est-à-dire une déformation irréversible plus grande. La déformation plastique de la couche s'effectue ainsi en déformant la structure poreuse, de plus en plus fortement que le volume de pores est grand.

D'autre part, toutes les courbes de retour élastique en fonction de profondeur de pénétration présentent la même forme d'abord décroissante, puis croissante, la position du minimum se déplaçant vers les fortes profondeurs de pénétration lorsque la fraction poreuse croît (représenté par la flèche noire sur la figure). La position de ce minimum correspond

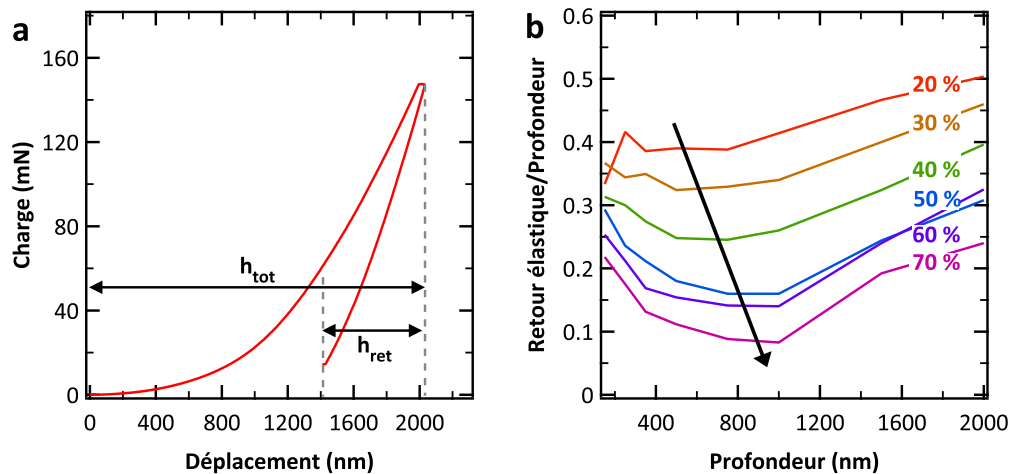


Figure 5.9 – **a** - Représentation d'une courbe typique de charge appliquée en fonction de la profondeur d'indentation dans une couche poreuse et de la détermination du retour élastique h_{ret}/h_{tot} . **b** - Évolution du retour élastique en fonction de la fraction poreuse et de la profondeur d'indentation (couches 1.1 μm déposées sur verre, porogène 60 nm).

à la fin du plateau sur les courbes de dureté en fonction de la profondeur d'indentation (figure 5.8-b). Ce minimum du retour élastique correspond à l'endommagement maximum du volume déformé.

La remontée du retour élastique représente, quant à elle, la part de plus en plus importante du substrat dans la réponse élastique du système composite couche-substrat lorsque la profondeur d'indentation augmente. Plus la couche est complaisante, plus cette influence du substrat diminue, comme déjà remarqué sur les courbes de module et dureté en fonction de la profondeur de pénétration.

Dureté L'autre moyen de quantifier le caractère plastique des couches poreuses est d'en évaluer la dureté obtenue par la méthode d'Oliver et Pharr. A partir d'une courbe dureté en fonction de profondeur de pénétration, comme représenté sur la figure 5.8-b, la dureté de la couche est obtenue en prenant la valeur du plateau qui est observé. Les duretés obtenues sont représentés sur la figure 5.10. Il apparaît, comme pour les monolithes poreux, que la dureté suit une décroissance exponentielle avec la fraction poreuse.

Effet de substrat La forme très particulière des courbes d'évolution du module élastique en fonction de la profondeur d'indentation pour les couches poreuses (figure 5.8-a) semble liée aux effets conjugués du substrat et de la délamination. Afin d'éclaircir cette question, les essais d'indentation ont été systématiquement reproduits sur verre et silicium, et pour des épaisseurs différentes (850 nm et 1100 nm). Les graphiques représentés sur la figure 5.11 permettent d'évaluer les différents effets liés à l'épaisseur et au substrat.

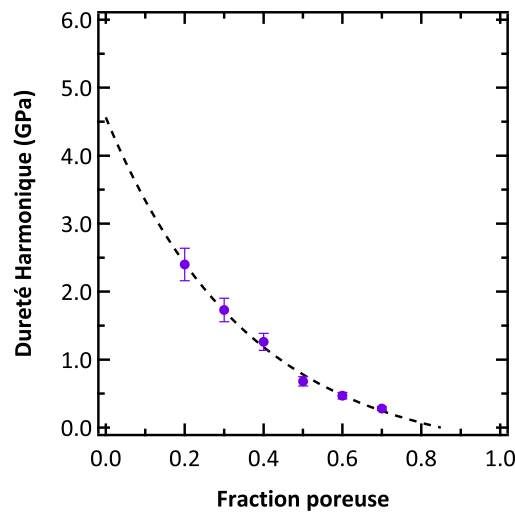


Figure 5.10 – Évolution de la dureté harmonique en fonction de la fraction volumique de latex de couches poreuses. La courbe en pointillés correspond à une décroissance exponentielle et sert à guider le regard.

Tout d’abord, l’effet de substrat sur le module élastique est plus important lorsque les couches sont déposées sur du silicium, conformément au fait que le module élastique du silicium (140 GPa) est presque le double de celui du verre sodo-calcique (74 GPa environ). L’effet de l’épaisseur de la couche est visible de deux manières différentes selon le type d’échantillon :

- sur silicium, lorsque la couche est plus fine, l’effet de substrat est plus important, et les grandeurs mesurées sur la couche fine sont légèrement plus élevées que sur la couche épaisse. Par contre, la délamination ne semble pas influencée par l’épaisseur de la couche.
- sur verre, l’effet est inverse. L’effet de substrat est modéré et presque identique pour les deux épaisseurs. Par contre, la délamination a lieu plus tôt pour la couche la moins épaisse.

Ces remarques se poursuivent lors de l’observation microscopique des indents correspondants (figure 5.11-c). Ainsi, les deux indents réalisés dans les couches déposées sur silicium présentent une allure similaire, tandis que les deux indents sur verre sont très différents. De plus, il semble que plus la délamination se produit rapidement, moins l’étendue de la zone délaminée autour de l’indent est grande.

Pour conclure sur cette analyse, l’observation des courbes de dureté (figure 5.11-b) confirme que la dureté mesurée sur le plateau est très peu dépendante du substrat ou de l’épaisseur de la couche, et que c’est donc bien la dureté du matériau composant la couche poreuse qui est obtenue.

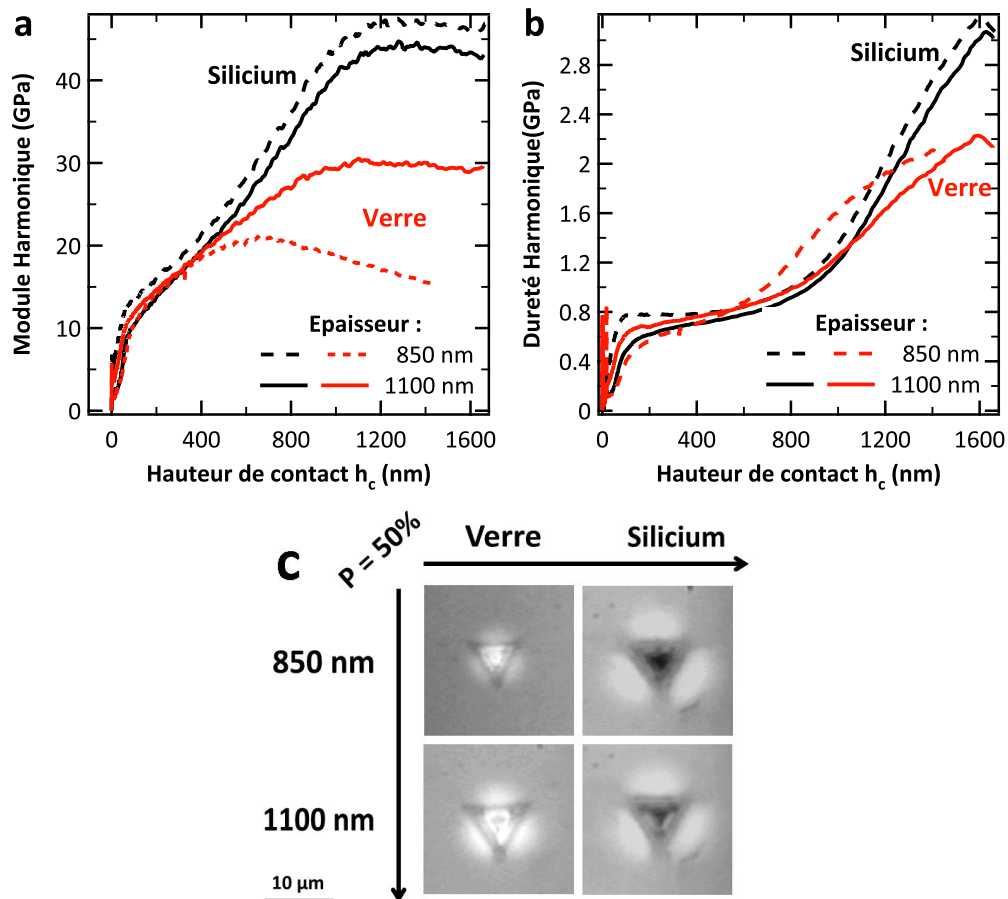


Figure 5.11 – Exemples de courbes expérimentales de nanoindentation en fonction de la profondeur d'indentation sur des couches de silice poreuse structurées avec un latex de 60 nm pour une fraction poreuse de 50 %. L'épaisseur de la couche est de 850 nm (trait pointillé) ou 1100 nm (trait plein), et le substrat est du silicium (en noir) ou du verre (en rouge). **a.** Module harmonique - **b.** Dureté harmonique - **c.** Clichés de microscopie optique des indents.

Module élastique Toutes ces précautions prises au niveau de l'interprétation des données de nanoindentation sur des couches ont permis d'en mesurer la dureté en fonction de la fraction volumique de pores et d'évaluer l'effet du substrat et de l'épaisseur de la couche. Les courbes d'évolution du module élastique représentées sur la figure 5.11-a permettent de dégager les zones utiles pour évaluer l'effet du substrat. En effet, il semble que la gamme de profondeur allant de 200 nm à 1000 nm pour les couches les plus épaisses sur verre ou silicium soit influencée essentiellement par les effets de substrat, avant l'initiation de la délamination.

L'idée de la méthode présentée dans ce qui suit consiste à exploiter cette zone pour laquelle l'influence du substrat semble être déterminante, en ajustant la courbe expérimentale de module élastique avec une relation du type :

$$E_{eq}^* \left(\frac{a}{t} \right) = E_f^* + \frac{(E_s^* - E_f^*)}{1 + \left(\frac{tx_0}{a} \right)^n} \quad (5.6)$$

Cette relation a été proposée par Perriot *et al.* [14], avec E_f^* le module réduit intrinsèque de la couche, E_s^* celui du substrat et a/t le rayon de contact divisé par l'épaisseur de la couche. Les deux facteurs x_0 et n sont obtenus en effectuant un ajustement avec l'équation 5.6 de courbes simulées numériquement, et dépendent du rapport des modules de la couche et du substrat. Lorsque l'on reporte les valeurs de n et x_0 proposées dans l'article [14] en fonction du rapport de modules E_s^*/E_f^* sur un graphique, il apparaît que n suit pratiquement une décroissance exponentielle et x_0 une croissance linéaire (figure 5.12). On peut ainsi trouver facilement les valeurs de n et x_0 correspondant à une valeur donnée de E_s^*/E_f^* soit en utilisant une expression analytique pour chacun des paramètres (adaptée si besoin à la gamme de E_s^*/E_f^* pertinente pour le système donné), soit en effectuant une interpolation des deux courbes à chaque fois. Ceci est en fait un résultat très important, car l'ajustement de la courbe d'évolution du module harmonique en fonction de la profondeur d'indentation se ramène alors à un simple ajustement à *un seul paramètre inconnu* E_f^* , le module élastique réduit de la couche.

L'ajustement des données expérimentales est effectué à l'aide de l'équation 5.6 pour tous les essais d'indentation effectués sur les couche de 1100 nm d'épaisseur, déposées sur verre et silicium. Les résultats sont présentés sur les figures 5.13 et 5.14, par ordre de fraction poreuse décroissante. Cet ordre présente les cas d'ajustement les plus favorables en premier. En effet, pour les fractions poreuses les plus faibles (30 % et 20 %, figure 5.14) l'ajustement est clairement non pertinent, mais le fait qu'il n'y ait qu'un seul paramètre d'ajustement, et que l'ajustement soit valide pour les autres fractions poreuses nous a encouragé à poursuivre pour ces cas.

Les ajustements sont effectués au delà d'un rapport a/t de 0.2, c'est-à-dire après que le contact se soit établi de manière homogène, et jusqu'à ce que la délamination soit observée. Le fait d'effectuer les ajustements en parallèle sur verre et silicium permet de

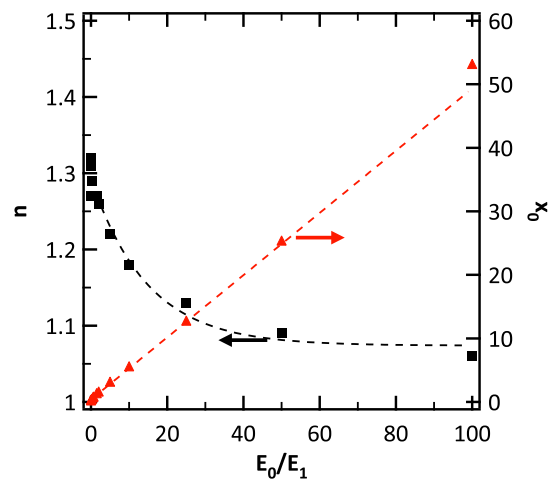


Figure 5.12 – Évolution des paramètres n et x_0 en fonction du rapport de modules E_0/E_1 , d'après les valeurs fournies dans l'article de Perriot *et al.* [14]. Les courbes pointillées correspondent à un ajustement exponentiel ou linéaire respectivement pour n et x_0 .

confirmer que le module déterminé est correct, tandis que les coefficients n et x_0 sont différents. L'écart entre les modules déterminés sur verre ou silicium est toujours inférieur à 2 GPa, ce qui permet de déterminer de manière satisfaisante l'évolution du module élastique en fonction de la fraction poreuse (figure 5.15).

Conclusion Cette partie a permis de présenter la détermination expérimentale par nanoindentation des propriétés mécaniques des couches poreuses structurées par un latex. Celle-ci n'est pas triviale car différents phénomènes complexes se superposent et influencent de manière plus ou moins importante les résultats expérimentaux.

Nous avons pu déterminer simplement la dureté des couches, car les effets de substrats se font assez peu sentir dans ce cas. Une nouvelle fois, la dureté semble suivre une décroissance exponentielle avec l'augmentation de la fraction poreuse.

La détermination du module élastique des couches a nécessité d'appréhender finement les influences du substrat et de la délamination, et nous avons pu déterminer l'évolution du module élastique des couches à l'aide d'un modèle semi-numérique développé précédemment au laboratoire. La décroissance du module élastique avec la fraction poreuse semble également exponentielle.

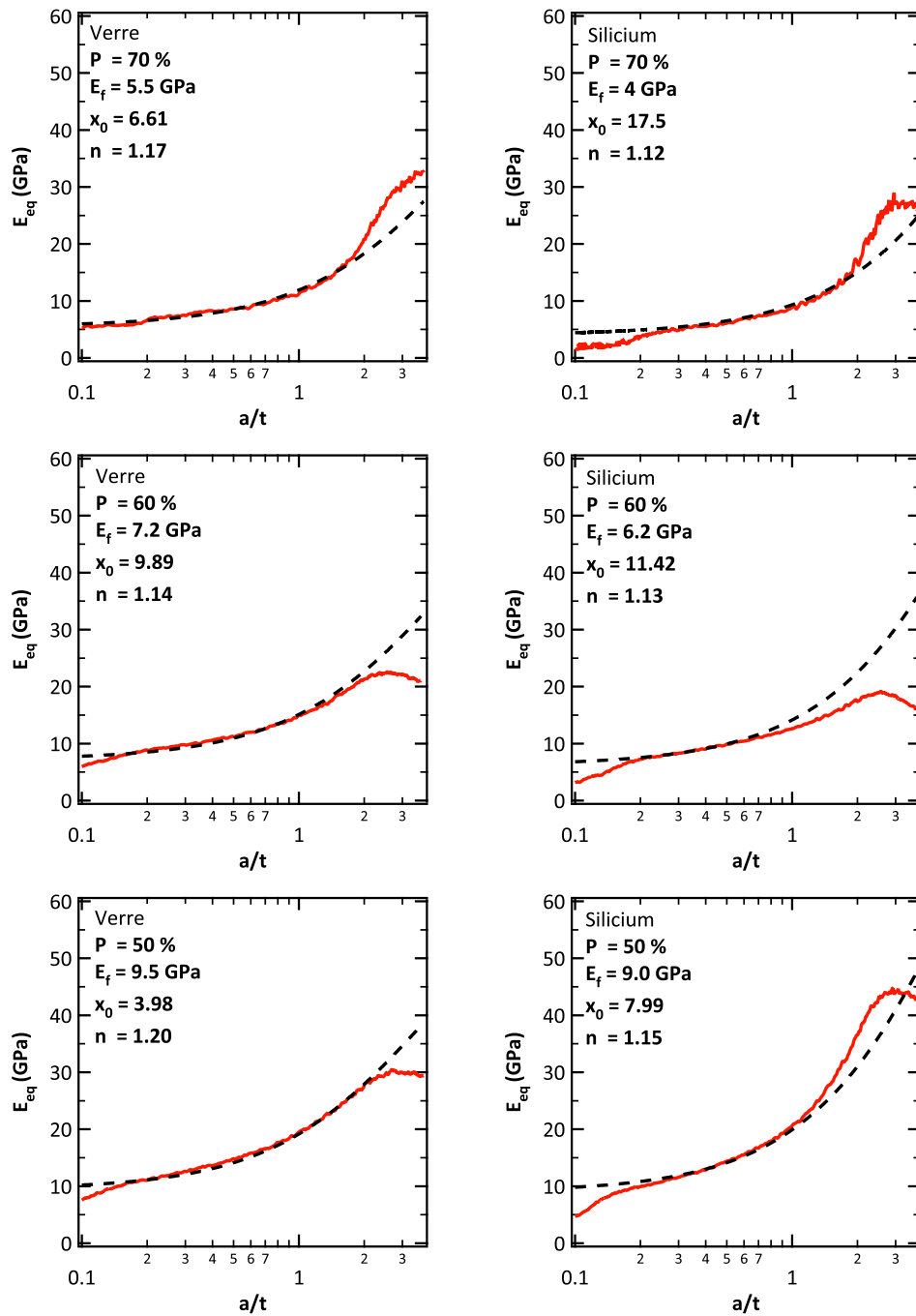


Figure 5.13 – Représentation graphique de l'ajustement des courbes de module élastique équivalent en fonction du rapport a/t par une courbe suivant l'équation 5.6. Chaque ligne correspond à une fraction poreuse. La colonne de gauche correspond à une couche déposée sur verre, tandis que celle de droite correspond à une couche déposée sur silicium. La courbe d'ajustement est en traits pointillés, les paramètres d'ajustement sont indiqués sur chaque graphique. Le module du film E_f est le seul paramètre d'ajustement.

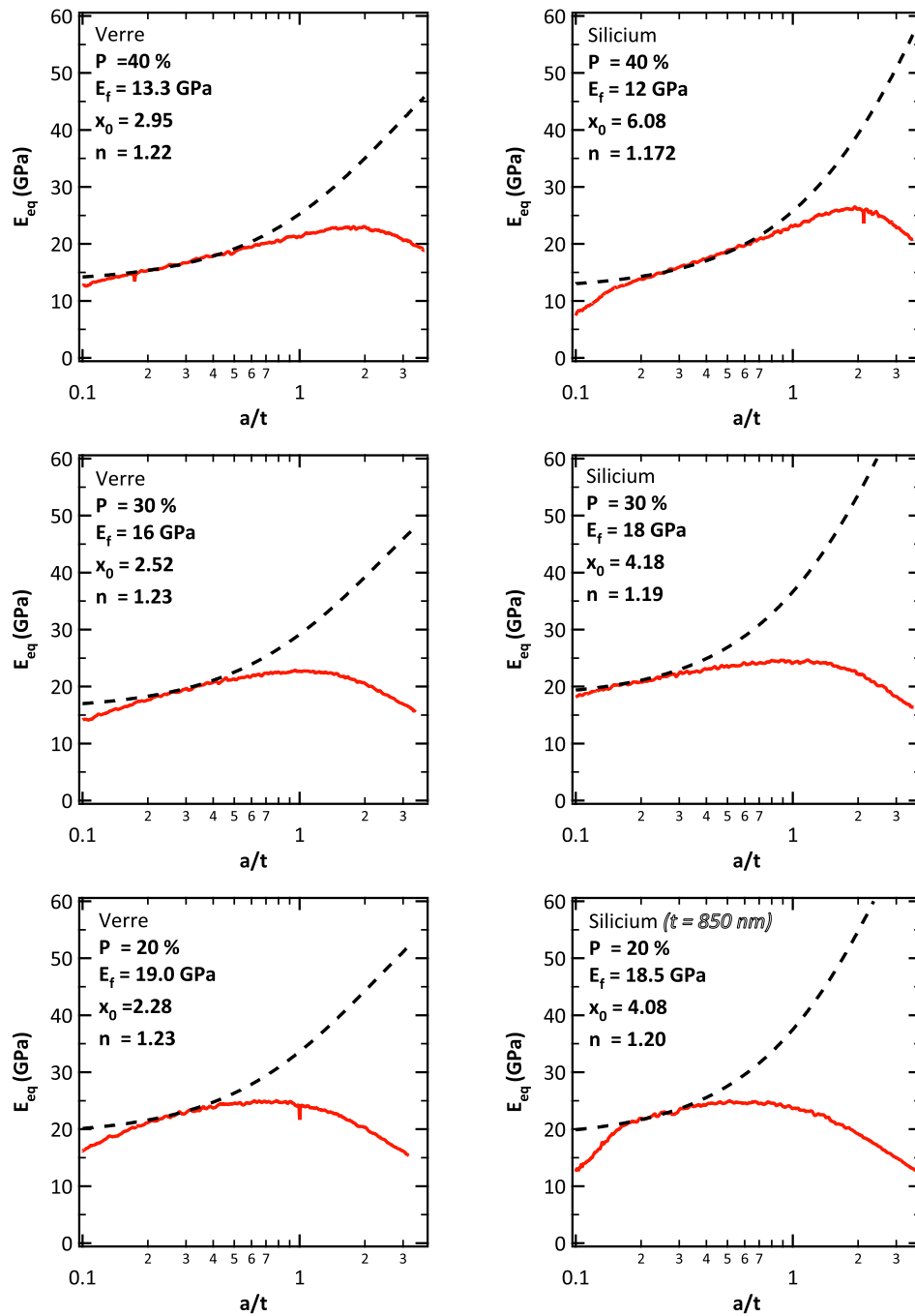


Figure 5.14 – Représentation graphique de l'ajustement des courbes de module en fonction du rapport a/t par une courbe suivant l'équation 5.6. Chaque ligne correspond à une fraction poreuse. La colonne de gauche correspond à une couche déposée sur verre, tandis que celle de droite correspond à une couche déposée sur silicium. La courbe d'ajustement est en traits pointillés, les paramètres d'ajustement sont indiqués sur chaque graphique. Le module du film E_f est le seul paramètre d'ajustement.

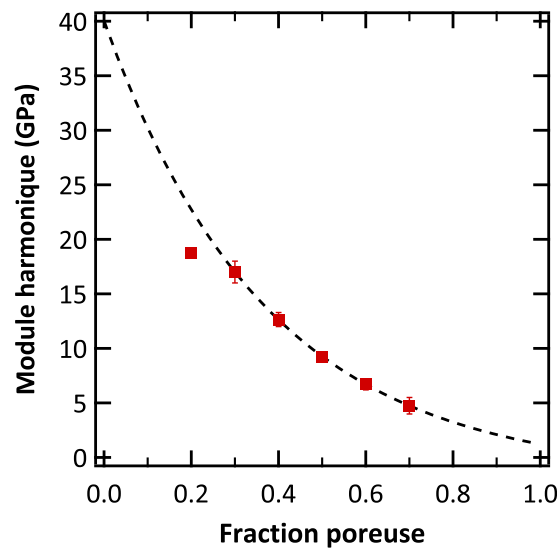


Figure 5.15 – Évolution du module harmonique en fonction de la fraction volumique de latex de couches poreuses. La courbe en pointillés correspond à une décroissance exponentielle et sert à guider le regard.

5.3 Interprétation des résultats mécaniques

Il apparaît dans la première partie de ce chapitre que les grandeurs mécaniques mesurées sur des monolithes poreux et des couches poreuses de silice sol-gel structurés par un latex décroissent toutes avec l'augmentation de la fraction volumique de pores selon un régime qui semble exponentiel.

Cette partie de chapitre s'attarde à analyser plus finement cette décroissance des propriétés mécaniques, à la mettre en perspective vis-à-vis du comportement général des matériaux poreux, à comparer les propriétés du matériau *massif* et celui sous de sa *couche mince*, et enfin à situer le matériau étudié vis-à-vis des matériaux de la littérature.

5.3.1 Loi de comportement mécanique du matériau poreux

En général, la détermination d'une loi de comportement mécanique pour un matériau poreux repose sur une relation entre les propriétés mécaniques du matériau M et celles du matériau dense correspondant M_0 du type :

$$\frac{M}{M_0} = f\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) \quad (5.7)$$

où ρ est la densité du matériau poreux, ρ_0 celle du matériau dense correspondant, et f la fonction reliant propriétés mécaniques et densité relative. Dans le cas du matériau sol-gel poreux, le matériau de référence est la silice vitreuse dense obtenue par fusion au delà de 1800 °C, de densité $\rho_0 = 2.2$. Avec notre protocole de nanoindentation, son

module élastique E_0 est de 65 GPa et sa dureté H_0 vaut 8 GPa.

De nombreuses formes ont été proposées pour la fonction f [20], mais le plus souvent la relation entre densité relative et propriétés mécaniques est sous la forme d'une relation exponentielle [20, 21] ou d'une loi de puissance [22]. L'approche est, en fait, relativement équivalente d'un point de vue pratique, comme représenté sur la figure 5.16. Pour le jeu de données expérimentales obtenus sur les couches poreuses de silice, les lois d'échelle en loi de puissance ou en exponentielle décroissante s'ajustent de manière équivalente et satisfaisante aux points expérimentaux. La seule différence importante entre les deux approches se situe au niveau des matériaux les plus poreux qui ne concernent pas notre étude.

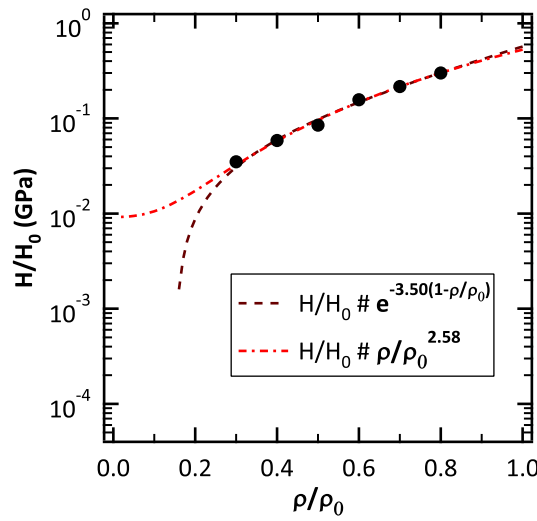


Figure 5.16 – Comparaison de l'ajustement de la dureté relative expérimentale des couches poreuses en fonction de la densité relative avec une exponentielle ou une loi de puissance.

Dans le cas de nos matériaux poreux, l'approche en loi de puissance est toutefois discutable. En effet, cette approche est en général présentée comme issue d'un modèle de solide cellulaire développé par Gibson et Ashby [22]. Dans un tel solide cellulaire, le mode de déformation du matériau correspond au flambement des parois des cellules poreuses donnant lieu à cette réponse en loi de puissance, avec un exposant bien identifié. Il est cependant difficile d'appliquer ce genre de modèles à nos systèmes poreux à l'échelle nanométrique. En effet, l'hypothèse du flambement des parois n'a de sens que si la longueur caractéristique de segments composant les parois est suffisamment grande devant leur épaisseur. Or, dans le cas des couches mésoporeuses de silice présentées dans le chapitre 2 par exemple, épaisseur de parois et taille de pores sont du même ordre de grandeur (quelques nanomètres). De plus, à ces échelles, la silice possède un comportement plastique totalement différent du comportement macroscopique. C'est pourquoi nous préférons par la suite une approche plus globale représentée par une décroissance exponentielle.

Modèle de surface solide minimale Le modèle de surface solide minimale (MSSM) repose sur une approche géométrique des matériaux poreux en considérant leur section, en opposition aux modèles cellulaires avec une approche plutôt micro-mécanique [20, 21, 23–25]. Presque toutes les structures poreuses peuvent être obtenues sous la forme soit d'un empilement de particules plus ou moins liées entre elles, entourées d'une certaine porosité, soit d'un réseau solide entourant des « bulles » (des pores) ou enfin en combinant ces deux formes. Pour un empilement de particules, la surface solide minimale est la section des liens entre elles, tandis que pour un arrangement de « bulles », la surface solide minimale est la section de solide minimale entre deux pores (figure 5.17-a). Pour les propriétés basées sur la contrainte (propriétés mécaniques) ou sur un flux (conductivité thermique ou électrique), c'est cette surface solide minimale dans la section normale à la sollicitation plutôt que la surface solide moyenne qui est déterminante.

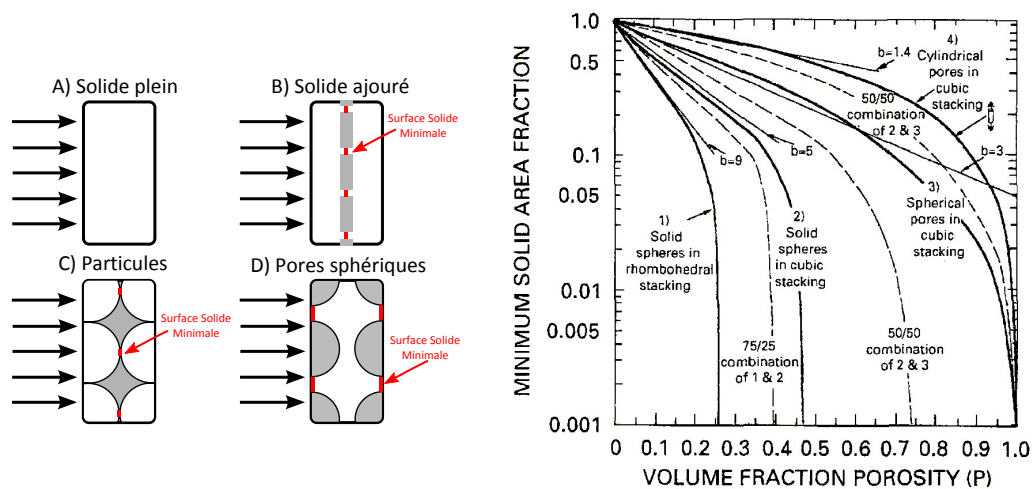


Figure 5.17 – Représentations schématic du modèle de surface solide minimale et exemples d'évolutions des propriétés en fonction de la structure poreuse pour différents modèles de surface solide minimale (d'après [21]).

Dans le cadre d'un modèle MSSM, les propriétés du matériau poreux représentées en fonction de la fraction volumique de pores dans un diagramme semi-logarithmique semblent décroître régulièrement suivant une pente b jusqu'à une fraction poreuse P_c critique pour laquelle les propriétés décroissent précipitamment jusqu'à 0 (figure 5.17-b). P_c correspond à la perte de cohésion du matériau. Il en découle qu'en règle générale, les propriétés du matériau poreux sont modélisées grâce à une relation exponentielle :

$$e^{-bP} \quad (5.8)$$

Le coefficient b est le paramètre principal du modèle et dépend seulement de la géométrie de la porosité (différents exemples sur la figure 5.17-b). L'avantage de ce type de modèles est qu'il est applicable à de nombreuses propriétés autres que mécaniques et que le coefficient b est calculable via des modèles géométriques et numériques. Les effets provenant de différents types de porosités peuvent être combinés [21].

Comparaison entre le matériau massif poreux et la couche poreuse Cette approche générale des propriétés mécaniques des matériaux poreux doit permettre d'analyser plus finement les résultats expérimentaux. La figure 5.18 présente les données obtenues plus haut à la fois pour les monolithes et pour les couches poreuses normalisées par rapport aux propriétés de la silice vitreuse. L'analyse des données avec le modèle de surface solide minimale conduit à un accord satisfaisant et les coefficients b valant entre 2.5 et 3.6 sont dans la gamme attendue pour une structure poreuse composée de pores sphériques [20]. Le fait que module et dureté ne suivent pas la même décroissance n'est pas anormal et est déjà rapporté dans la littérature pour des données de nanoindentation [26]. Ceci est une limitation du modèle.

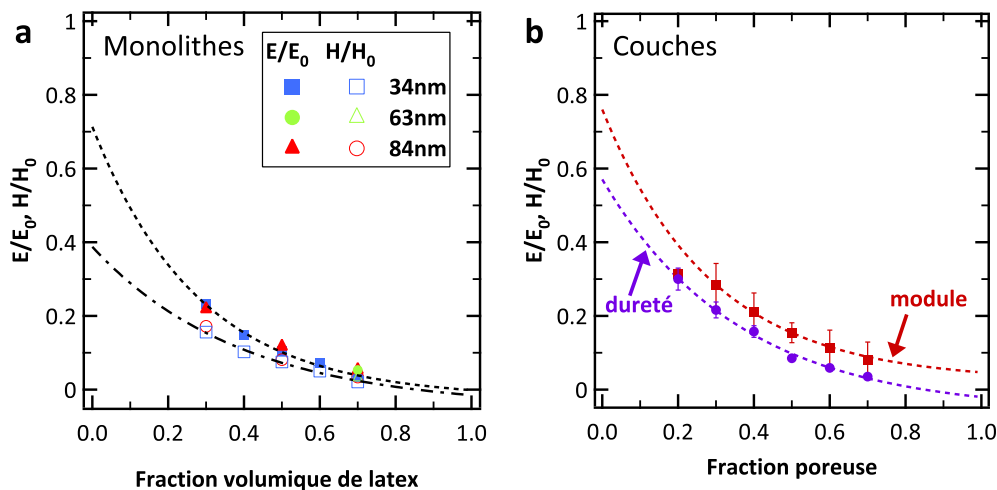


Figure 5.18 – Évolution du module harmonique et de la dureté harmonique relatifs en fonction de la fraction volumique de latex. Les courbes en pointillés correspondent au modèle de surface solide minimale pour le module harmonique et la dureté harmonique. **a** - Monolithes poreux : module harmonique ($b = 3.56$) et dureté harmonique ($b = 2.55$). **b** - Couches poreuses : module harmonique ($b = 3.46$) et dureté harmonique ($b = 2.77$)

Si l'on compare directement les modules harmoniques d'un côté et les duretés harmoniques de l'autre (figure 5.19), il apparaît que les grandeurs mesurées sur les couches sont toujours supérieures à celles mesurées sur les monolithes. Il ne s'agit pas d'un effet de substrat car la différence peut s'expliquer en grande partie par le fait que la grandeur en abscisse pour les monolithes n'est pas la fraction poreuse réelle, mais seulement la fraction volumique de latex lors de la préparation. Il est montré de manière détaillée dans l'annexe

A que, contrairement aux couches, les monolithes poreux présentent une part substantielle de microporosité. Il est difficile d'évaluer précisément la part de microporosité car sa géométrie n'est pas connue, et que la densité précise des monolithes n'est pas connue. Toutefois, si l'on estime la part de microporosité dans le réseau de silice à $P_\mu = 15\%$, il est possible de ramener les points obtenus pour les monolithes sur ceux obtenus pour les couches¹. Ceci confirme l'absence d'effet de substrat sur les grandeurs mécaniques mesurées sur les couches.

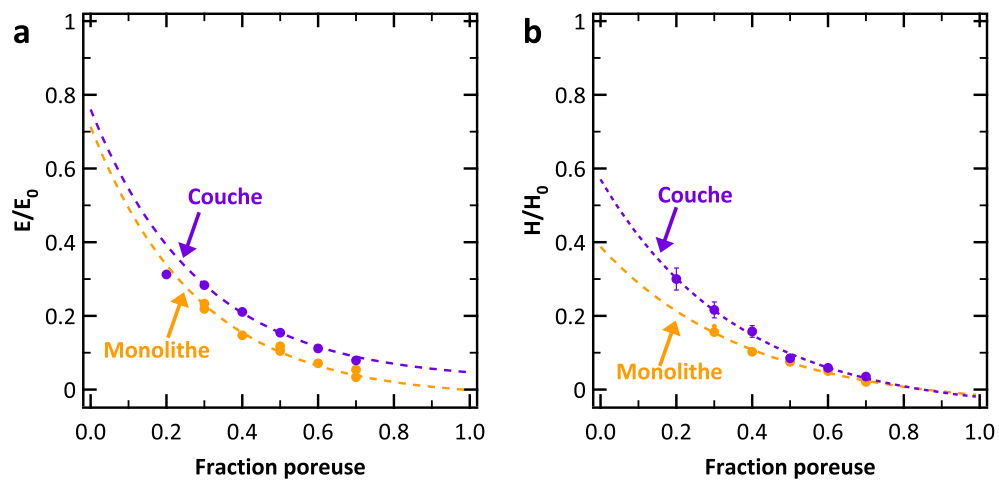


Figure 5.19 – Comparaison des résultats obtenus sur couche et sur monolithe poreux dans le cadre de modèles de surface solide minimale. **a.** Module harmonique relatif - **b.** Dureté harmonique relative.

En règle générale, la comparaison des propriétés mécaniques entre couche mince et matériau massif de référence est rarement possible en raison des conditions d'élaboration particulières des couches minces. En effet, même dans le cadre de dépôts PVD ou CVD, les couches obtenues posséderont souvent un caractère micro-cristallin, une orientation ou une rugosité spécifique rendant le matériau ainsi déposé très différent du matériau massif de même composition chimique. Dans le cas de la silice poreuse sol-gel structurée par un latex, le constat est sensiblement le même, car les conditions d'élaborations différentes mènent à une structure poreuse légèrement différente, avec une microporosité non négligeable pour les monolithes en plus de la macroporosité. Toutefois, certaines propriétés remarquables ressortent de cette analyse fine du comportement du matériau poreux :

1. La correction sur la fraction poreuse s'effectue en considérant que la fraction poreuse réelle P_{tot} d'un monolithe est : $P_{tot} = P + (1 - P)P_\mu$.

- l'ordonnée à l'origine dans le cadre d'un modèle de surface solide minimale est sensée être 1, car le matériau possède alors une fraction poreuse nulle. Dans le cas des couches poreuses structurées par un latex, le fait que l'ordonnée à l'origine soit inférieure à 1 peut être interprété par le fait que la silice composant le réseau poreux est moins résistante mécaniquement que la silice vitreuse qui sert de matériau de référence. Ceci n'est pas étonnant quand on prend en considération que la silice sol-gel n'a été recuite que jusqu'à 450 °C. Toutefois, il peut être noté que la silice composant le réseau poreux possède déjà entre 60 % et 80 % des propriétés mécaniques de la silice vitreuse.
- malgré le contraste entre couche poreuse et monolithe poreux du point de vue mécanique, il est toutefois remarquable de pouvoir préparer des matériaux dont les structures sont toutes deux modèles du point de vue de la structure poreuse (voir les chapitre 4 et l'annexe A) mais aussi du point de vue des propriétés mécaniques. Seule la part différente de microporosité entre les matériaux empêche de faire le lien direct entre couche et monolithe pour une même fraction de macropores.

5.3.2 Effet du recuit sur les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques encourageantes des couches poreuses de silice sol-gel structurées par un latex après un recuit à 450 °C nous ont invités à étudier l'effet d'un recuit à plus haute température devant permettre de poursuivre la condensation du réseau. Des couches poreuses de 850 nm d'épaisseur, structurées par un latex de 60 nm de diamètre et déposées sur silicium ont été recuites suivant une rampe de température de 5 °C min⁻¹ jusqu'à 600 °C ou 800 °C.

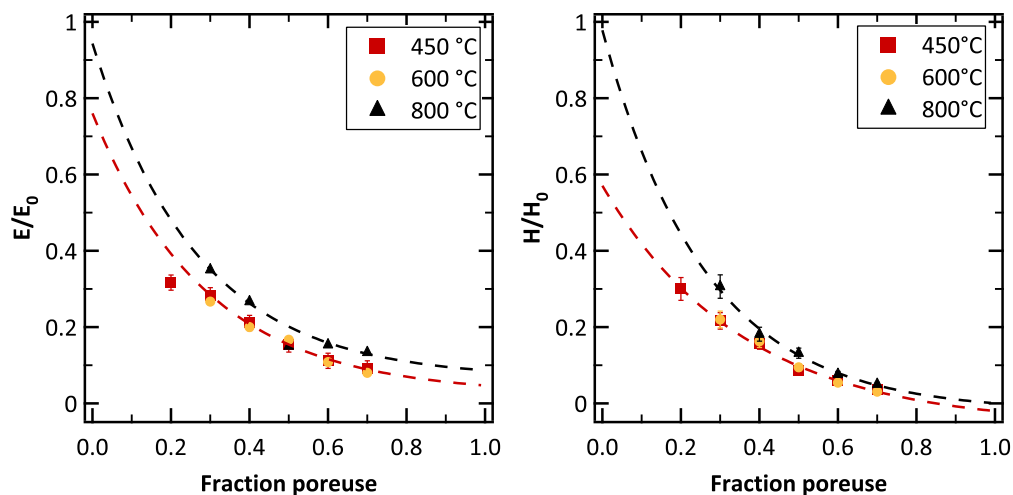


Figure 5.20 – Évolution des propriétés mécaniques des couches poreuses lors du recuit à 450 °C, 600 °C ou 800 °C. Les courbes en traits pointillés correspondent aux ajustements par le modèle de surface solide minimale.

Les propriétés mécaniques mesurées sur ces couches sont rassemblées sur la figure 5.20. Il apparaît ainsi que le recuit à 600 °C, s'il permet de poursuivre la condensation du réseau, ne permet pas d'augmenter de façon significative les propriétés mécaniques des couches poreuses. Le traitement à 800 °C, par contre, permet d'observer une augmentation importante du module élastique et de la dureté des couches poreuses, de telle sorte que les propriétés mécaniques de la silice composant le réseau deviennent très proches de celles de la silice vitreuse de référence (l'ordonnée à l'origine vaut 1). Pour la dureté, le coefficient b du modèle de surface solide minimale augmente lors du recuit à 800 °C, ce qui diminue le gain apporté par le recuit. Ceci est peut être du à une augmentation du caractère *fragile* de la silice, sensible pour les plus fortes fractions poreuses.

5.3.3 Comparaison avec la littérature

Effectuer une comparaison des propriétés mécaniques de couches poreuses de silice est une tâche complexe. En effet, relativement peu d'études rapportent l'étude systématique des propriétés mécaniques en fonction de la densité du matériau poreux. Les couches poreuses de silice les plus décrites dans la littérature sont les couches sol-gel structurées par un tensioactif (voir chapitre 2). Le comportement mécanique de ces couches est complexe car il peut dépendre de nombreux paramètres (non exhaustif) :

- le procédé d'élaboration, en particulier l'état de condensation du sol de silice avant dépôt, influence par exemple la structuration de la porosité, la part plus ou moins élevée de microporosité et l'épaisseur.
- le tensioactif utilisé, selon qu'il interagit plus ou moins avec la silice, influence la part de microporosité.
- après le dépôt, le procédé utilisé pour retirer le tensioactif [27], que ce soit par lavage, ou par calcination [28], influence une nouvelle fois la stabilité de la structuration, et la part de microporosité.
- enfin, certains travaux rapportent une fonctionnalisation de la surface des pores par des groupement méthylés afin de diminuer la sensibilité des couches à l'humidité ambiante. Ce type de traitement peut avoir une influence sur le module élastique mesuré pouvant aller jusqu'à un gain de 20 % [29].

À ces paramètres liés au matériau s'ajoutent tous les aspects décrits depuis le début de ce chapitre concernant l'extraction du module élastique des courbes de nanoindentation qui ne sont pas toujours décrits dans les articles.

La figure 5.21 rassemble les valeurs de module élastique mesurées par nanoindentation rapportées dans la littérature pour des couches poreuses de silice jugées *comparables*, dans le sens où elles correspondent à des matrices sol-gel totalement minérales, recuites à des températures similaires, et dont les paramètres (porogène, organisation, recuit) sont

précisés de manière similaire (paramètres regroupés dans le tableau 5.1). Au premier abord, les couches mésoporeuses structurées par un tensioactif présentent les propriétés mécaniques les plus élevées, suivies par les couches structurées par un latex, puis les couches structurées avec l'éthylène glycol ou l'éthanol².

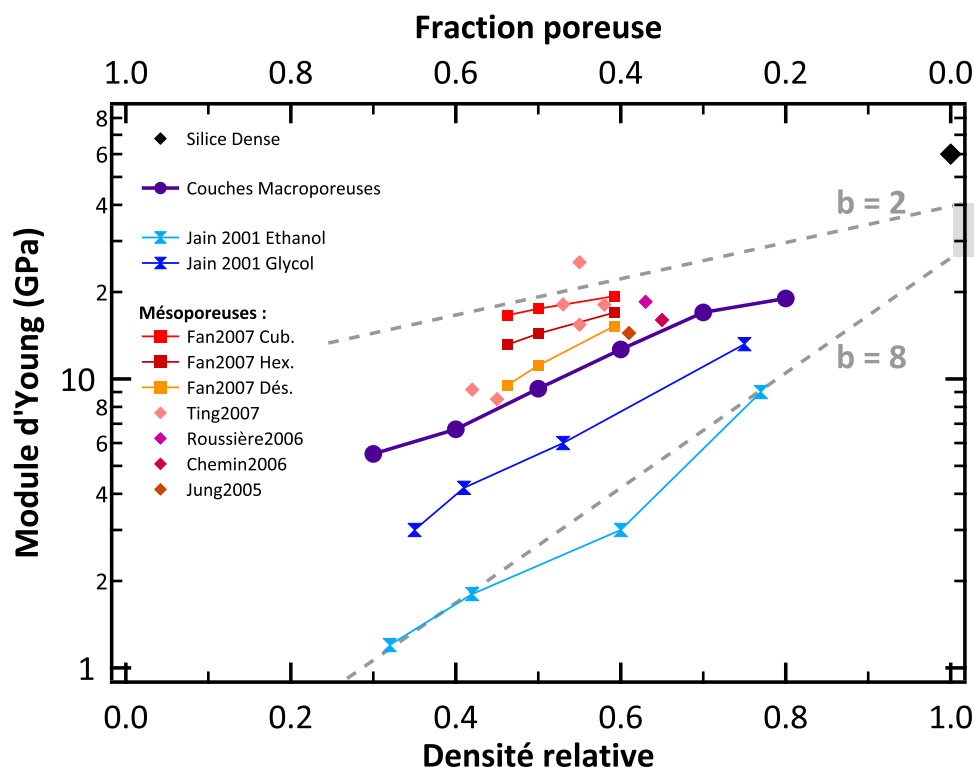


Figure 5.21 – Comparaison des résultats mécaniques obtenus sur les couches macroporeuses structurées par un latex avec différents résultats de la littérature concernant des couches poreuses purement inorganiques à base de silice recuites entre 400 °C et 500 °C (précisions dans le tableau 5.1). Les segments pointillés correspondent symboliquement aux bornes de variation des données regroupées (avec le coefficient b du modèle de surface solide minimale associé), et le rectangle grisé à la gamme de modules d'Young extrapolés à partir des jeux de données expérimentales.

La dispersion des résultats concernant les couches mésoporeuses structurées par un tensioactif rejoint les remarques préalables faites ci-dessus. Dans chaque cas, le tensioactif utilisé et le traitement thermique différent, et seule une analyse vraiment fine des propriétés du réseau de silice, ainsi que les modifications induites par le traitement HMDS éventuel pourraient permettre de dégager une tendance. L'étude de Fan *et al.* [31] est la plus complète dans le sens où elle permet de suivre l'évolution des propriétés mécaniques de couches structurées par un même tensioactif et pour différentes fractions poreuses. Les auteurs rapportent alors une différence de loi d'échelle pour les propriétés mécaniques

2. Le cas des couches poreuses préparées par Jain [30] est particulier puisque l'éthanol n'est pas vraiment un agent structurant, c'est plutôt la pré-condensation de la silice avant dépôt et la saturation de l'atmosphère pendant le dépôt qui est à l'origine de la porosité.

Tableau 5.1 – Présentation des paramètres importants concernant les couches dont les propriétés mécaniques sont rassemblées sur la figure 5.21.

Référence	Agent Structurant ^a	Organisation de la porosité ^b	Température de recuit (°C)	HMDS ^c
Notre travail	Latex de PMMA	d.	450	-
Jain2001 [30]	Ethanol	d.	450	-
	Ethylène glycol	d.	450	-
Fan2007 [31]	Brij-56	cub.	500	vap.
	Brij-56	hex.	500	vap.
	Brij-56	d.	500	vap.
Ting2007 [32]	CTAB, Tween80, PEG, Brij-56, P123	variable	400	liq.
Chemin2006 [33]	CTAB	hex.	450	-
Roussière2006 [28]	PE6800	cub.	450	-
Jung2005 [34]	Brij-76	hex.	500	-

^a : Brij-56 ou -76 : $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_x(\text{OC}_2\text{H}_4)_y\text{OH}$; CTAB : $\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$; PE6800, P123 : $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_z\text{OH}$.

^b : d. désordonnée, cub. cubique, hex. hexagonale.

^c : Traitement HMDS (hexaméthylidisilazane) : vap. Traitement en phase vapeur 5 min à 160 °C, liq. immersion 1.5 h dans une solution de HMDS dans le toluène.

selon l'organisation de la porosité, corroborant ainsi certaines prédictions numériques [35–39]. Cependant, les différentes organisations de la porosité sont obtenues à partir d'un même sol parent, mais pour différents traitements thermiques ou vieillissements (comme dans le cas représenté sur la figure 2.5-b). La question est alors de savoir dans quelle mesure le réseau de silice et/ou la structure de la porosité s'en trouvent influencés.

L'interprétation la plus simple des différents comportements peut se faire dans le cadre du modèle de surface solide minimale, pour lequel différentes géométries de la porosité correspondent à un coefficient b différent. Ainsi, il semble que les couches à porosité organisée, c'est-à-dire la plupart des couches structurées par un tensioactif, sont associées à une valeur de b faible et proche de 2, tandis que les couches les moins organisées sont associées à des valeurs de b élevées. Ceci est assez compatible avec les valeurs rapportés par Rice [20] pour lesquelles la géométrie de la porosité peut faire varier b assez rapidement. La valeur de b proche de 8 pour les données obtenues par Jain *et al.* s'accorde avec un modèle d'amas de particules de silice. De plus, on peut remarquer que le module élastique extrapolé à porosité nulle se trouve, pour toutes les couches, dans la gamme 25-40 GPa, correspondant à 40-70 % du module élastique de la silice vitreuse (zone grisée sur la figure 5.21). Avec une approche de ce type, il semble que les couches à porosité non ordonnée sont associées à un module élastique de matrice de silice (à fraction poreuse nulle) dans le haut de la gamme. Les couches poreuses dont le module élastique est le plus élevé dans la gamme de fraction poreuse 40-55 % sont celles à porosité ordonnée, dont le module élastique de matrice de silice est le plus faible.

Une vision, certes un peu simpliste, du problème des couches poreuses nous mène alors à supposer que les interactions fortes entre entités porogènes dans les couches à porosité organisée (nécessaires à l'organisation) conduisent à une moindre condensation de la matrice de silice et donc à de moins bonnes propriétés mécaniques de la matrice. Ce phénomène est compensé par une décroissance plus faible des propriétés mécaniques avec la fraction poreuse, mais il doit se répercuter également du point de vue de la stabilité hydrolytique du matériau.

5.4 Contraintes résiduelles

Les contraintes en tension dans les couches sol-gel peuvent être à l'origine d'une fissuration ou d'une délamination visible à l'œil nu. De plus, à contrainte donnée, l'énergie élastique stockée augmente avec l'épaisseur de la couche, de telle sorte qu'il existe, en général, une *épaisseur critique* au delà de laquelle la couche craque (typiquement entre 400 nm et 600 nm pour une couche de silice dense préparée à partir de TEOS et recuite à 600 °C).

Il existe deux causes pour l'apparition de contraintes dans une couche sol-gel : les différences d'expansion thermique entre couche et substrat pendant le traitement thermique, et surtout la densification du matériau sol-gel lors du recuit. En effet, le traitement thermique d'une couche sol-gel permet d'en augmenter le degré de condensation, et donc la densité. Ce phénomène est à l'origine de la diminution de l'épaisseur de la plupart des couches sol-gel lors du recuit. Cependant, la couche étant liée au substrat via des liaisons covalentes (en général), le retrait de la couche *dans le plan* est impossible et il en résulte l'apparition d'une contrainte en tension dans le plan de la couche. Il a été montré par Kozuka [40] qu'en règle générale, tout ce qui permet de limiter la densification du réseau de silice (porogène, chaîne organique liée au précurseur, agent chélatant) permet de limiter la prise de contrainte lors du traitement thermique.

Si l'apparition de contraintes dans la couche peut être à l'origine de fissuration durant le traitement thermique, les contraintes résiduelles présentes après le traitement thermique dans la couche sont également néfastes pour son utilisation. En effet, les contraintes résiduelles contribuent tout d'abord à un pré-chargement mécanique de la couche. Ainsi, ce chargement vient s'ajouter à tout chargement extérieur lors d'une sollicitation mécanique et peut amplifier l'endommagement qu'elle provoque (par exemple dans le cas d'une fissuration). De plus, dans le cas de la silice, il est connu que la contrainte en tension amplifie la dégradation hydrolytique en fournissant une partie de l'énergie d'activation nécessaire pour rompre les liaisons siloxanes [41]. Il est ainsi préférable de limiter la contrainte en tension dans une couche sol-gel afin d'en améliorer la stabilité hydrolytique.

5.4.1 Mesure *in-situ* de la contrainte dans les couches sol-gel

L'expérience *Couche Deflex* montée au service Thermique, Mécanique et Modélisation de Saint-Gobain Recherche permet de mesurer *in situ* l'évolution de la contrainte dans une couche mince au cours d'un traitement thermique (figure 5.22)[42, 43]. Le principe de la mesure consiste à mesurer optiquement la courbure d'une lame de verre très fine sur laquelle a été déposé le film et d'en déduire la contrainte σ à l'intérieur du film grâce à l'équation de Stoney :

$$\sigma = \frac{E_S e_S^2 C}{6(1 - \nu_S) e_F} \quad (5.9)$$

avec E_S le module d'Young du substrat, ν_S le coefficient de Poisson du substrat, e_S et e_F les épaisseurs respectivement du substrat et du film et C la courbure de la lame de verre.

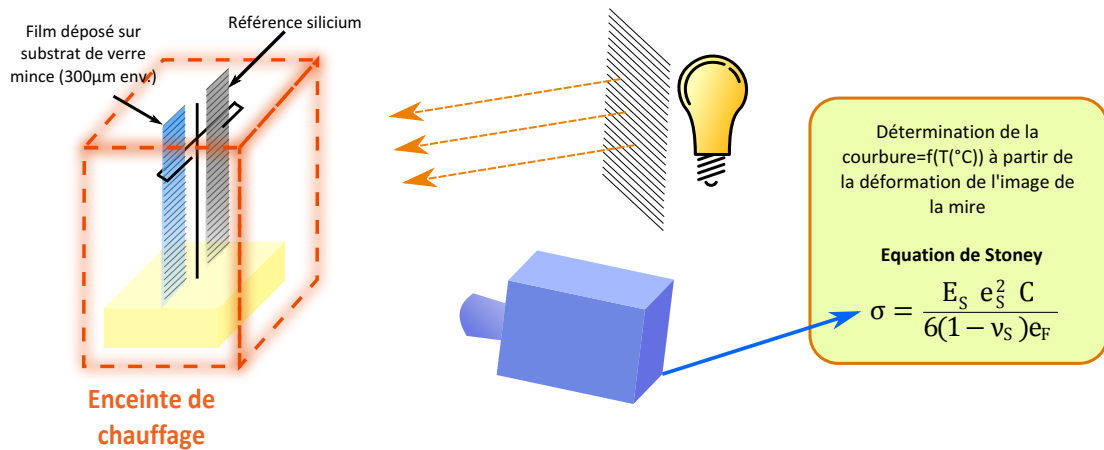


Figure 5.22 – Représentation schématique du montage de suivi de la courbure d'une lame de verre fine revêtue d'une couche mince au cours d'un traitement thermique : la lame de verre est appuyée sur une potence côte à côte avec une lame de référence ; la déformation de la mire réfléchie sur la lame permet de remonter à sa courbure. L'équation de Stoney permet de faire le lien entre courbure et contrainte.

Pour les expériences présentées dans ce chapitre, les couches sont déposées sur des lames de verre borosilicaté (pour sa faible expansion thermique) de 380 µm d'épaisseur. Les lames de verres sont ensuite coupées de manière à préparer des lames de 5 mm de largeur sur 10 cm de longueur. Cette forme particulière permet de considérer que la courbure de l'échantillon est uniaxiale, le long de la lame. Les échantillons sont chauffés suivant une rampe de 5 °C min⁻¹ ou de 1 °C min⁻¹. Nous avons pu remarquer que les résultats présentés ici ne dépendent pas de la vitesse de chauffage.

Il faut également noter que le montage n'est, pour le moment, pas quantitatif sur la valeur absolue de la contrainte mais permet de quantifier la variation de contrainte. Ceci signifie que les courbes de contrainte obtenues peuvent être décalées suivant l'axe des ordonnées. Pour faciliter les comparaisons, les courbes sont rassemblées de manière arbitraire. Une mesure de courbure des échantillons à l'extérieur du montage avant

d'effectuer le traitement thermique devrait permettre de rendre la mesure totalement quantitative à l'avenir.

Couche de silice dense Pour une couche de silice dense préparée à partir d'un sol hydroalcoolique de TEOS, la prise de contrainte est régulière et réversible jusqu'à environ 400 °C (figure 5.23). La réversibilité vient du fait que la contrainte est majoritairement due à la différence de dilatation thermique entre le film et le substrat. Au delà, le film prend en contrainte beaucoup plus fortement, et de manière non réversible, en raison de la condensation du réseau de silice. Cette forte augmentation de la contrainte correspond très bien à l'accélération de la densification rapportée par Brinker et Scherrer, et représentée sur la figure 2.3 ([44], p 717).

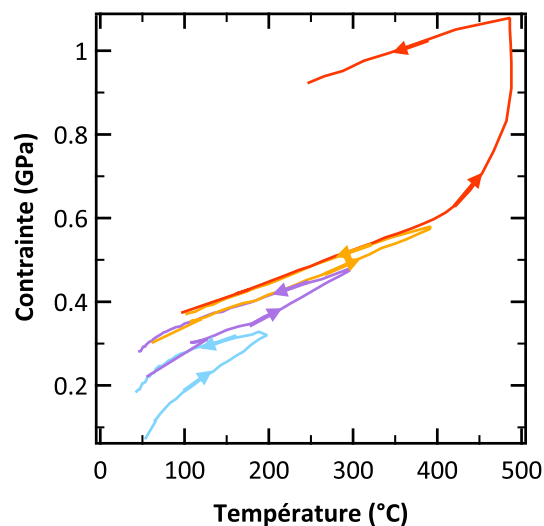


Figure 5.23 – Évolution de la contrainte dans une couche dense de silice lors de cycles successifs de chauffage-refroidissement avec une température maximale croissante : 5 °C/min jusqu'à 200 °C, 300 °C, 400 °C puis 500 °C.

Il n'y a pas vraiment de levier pour diminuer la contrainte dans un film dense comme celui présenté ici, puisque celle-ci est uniquement liée à la condensation [40].

Couche de silice poreuse structurée par un latex Le traitement thermique de couches de silice structurées par un latex permet d'observer une relaxation de la contrainte au moment du départ du latex (figure 5.24). L'origine de la relaxation d'une partie de la contrainte peut avoir plusieurs origines :

- lors du départ du latex, le réseau poreux peut perdre en rigidité et se déformer pour redistribuer localement les contraintes
- l'énergie libérée ainsi que la production d'eau à haute température par la combustion du latex peuvent aider à accommoder une partie de la contrainte par réorganisation du réseau de silice (rupture puis reformation de liaisons siloxanes).

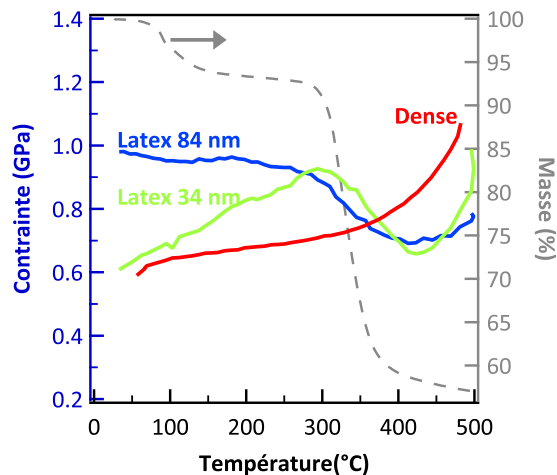


Figure 5.24 – Évolution de la contrainte dans une couche dense de silice et dans des couches poreuses de silice ($P = 50\%$) structurées avec un latex de 34 nm ou de 84 nm. La courbe typique de perte de masse en ATG pour la silice structurée par un latex est ajoutée en trait pointillés.

L'influence de la taille de latex sur la forme de la courbe de prise de contrainte en fonction de la température est difficile à interpréter, sachant que la fraction volumique de latex est la même dans chaque cas. La relaxation semble toutefois avoir lieu dans la même gamme de température, et pour une intensité similaire.

Il est, de plus, difficile d'exploiter plus cette relaxation puisque la contrainte augmente à nouveau après le départ du latex en raison de la poursuite de la condensation du réseau de silice. Or, pour une meilleure stabilité des couches on recherche justement la plus forte condensation possible. Dans ce cas précis, il serait intéressant de pouvoir placer les courbes de façon absolue sur l'échelle des contraintes afin de vérifier si les couches poreuses présentent bien des contraintes résiduelles plus faibles que les couches denses après un traitement thermique.

Conclusion La prise de contrainte des couches sol-gel, et la fissuration qui en résulte parfois, sont des problèmes récurrents dans leur utilisation. C'est pourquoi nous avons jugé important d'évaluer cet effet dans les couches poreuses structurées par un latex.

Le départ du latex lors du traitement thermique a un effet bénéfique, car il est accompagné d'une relaxation de la contrainte. Ceci revêt une grande importance pratique, car il est donc possible de préparer des couches poreuses de silice structurées par un latex d'épaisseur supérieur au micron sans observer de fissuration.

L'évolution de la prise de contrainte semble toutefois dépendre de la taille du latex utilisé. De plus, les essais n'ont été effectués que pour une seule fraction volumique de pores. A l'avenir, il serait intéressant de pouvoir évaluer de manière systématique la prise de contrainte en fonction de la taille et de la fraction volumique de latex, afin de mieux comprendre et d'optimiser cette diminution de la contrainte dans les couches.

5.5 Conclusion

Ce chapitre a ainsi permis de présenter les résultats mécaniques obtenus par nanoindentation sur des monolithes et des couches de silice sol-gel poreuse structurée par un latex.

L'interprétation des données expérimentales a nécessité une méthodologie spécifique adaptée au caractère complexe du matériau, et à sa mise en forme particulière : une couche de silice poreuse présentant seulement une dizaine de plans de pores dans son épaisseur. La démarche a donc consisté à :

- réaliser des essais d'indentation dans un matériau massif de référence afin d'obtenir un premier aperçu des propriétés mécaniques du matériau poreux.
- effectuer une étude systématique des propriétés mécaniques des couches poreuses d'épaisseur variable déposées sur des substrats différents.
- appliquer un modèle semi-numérique pour le traitement des données de nanoindentation permettant de prendre en compte de manière satisfaisante les effets de substrats et ainsi extraire les propriétés élastiques des couches poreuses.

Du point de vue du matériau poreux en lui même, nous avons pu montrer que ses propriétés mécaniques suivent un modèle de surface solide minimale. La comparaison entre les propriétés mécaniques des monolithes et des couches a permis de mettre en évidence le lien entre différences structurales, liées au procédé d'élaboration, et différences de propriétés, même si celles-ci sont modérées.

Dans le cadre du modèle concernant les propriétés mécaniques, il est possible d'évaluer les propriétés mécaniques de la matrice de silice correspondant à la fraction poreuse nulle. Nous avons ainsi pu montrer que les propriétés mécaniques de la matrice valent 70 % de celles de la silice vitreuse après un recuit à 450 °C, ce rapport approchant 100 % après un recuit à 800 °C.

Enfin, nous avons pu montrer que les couches poreuses de silice sol-gel structurées par un latex présentent une faible contrainte résiduelle en tension. Ceci est le résultat d'une relaxation des contraintes induites par la densification lors de la calcination du latex. Ce phénomène a pour répercussion pratique le fait qu'il est possible de préparer des couches poreuses d'épaisseur supérieure au micron sans observer de fissuration.

Nous avons ainsi pu étudier en détail une partie des propriétés mécaniques des couches poreuses de silice sol-gel structurées par un latex : élasticité, contraintes et déformation plastique. Du point de vue de cette dernière, tout n'est pas cependant pas totalement clair. En effet, nous n'avons pas pu effectuer d'observation directe en coupe de l'empreinte de l'indenteur dans les couches poreuses. Il est donc difficile de faire la part des choses entre déformation plastique et endommagement de la structure poreuse par fissuration.

Afin d'avoir un premier aperçu des effets de ténacité de couche, nous avons exploité une technique originale pour générer des fissures dans les couches poreuses. Pour cela, nous avons utilisé une couche hybride organique-inorganique³ structurée par embossage sous la forme de lentilles hémisphériques, préparée par Jérémie Teisseire au laboratoire mixte CNRS/Saint-Gobain (figure 5.25-a). Cette couche hybride présente la particularité de fissurer autour des lentilles lors d'une calcination au delà de 400 °C (figure 5.25-b). Cette fissuration est due aux fortes contraintes générées par la densification du réseau et le départ de la partie organique du réseau. Le principe de l'expérience est alors de déposer cette couche hybride structurée sur une couche de silice structurée par un latex, mais non encore recuite (figure 5.25-c). L'étape de calcination qui s'ensuit permet alors non seulement de libérer la porosité, mais aussi de générer un grand nombre de fissures dans la couche supérieure qui peuvent se propager dans la couche poreuse. La figure 5.26 rassemble les vues sur la tranche des empilements après calcination en microscopie électronique à balayage, selon la fraction poreuse des couches de silice. Cette expérience permet de mettre en évidence, de manière qualitative, la diminution de la ténacité des couches poreuses en fonction de la fraction volumique de pores.

Ainsi, pour la couche la moins poreuse, la ténacité de la couche est suffisante pour qu'il soit plus favorable pour la fissure de se propager dans le substrat. Ensuite, lorsque la porosité croît, il est plus favorable pour la fissure de bifurquer dans la couche poreuse et de se propager au dessus de l'interface avec le substrat. Cette remarque permet d'appréhender le processus attribué à de la délamination lors des essais de nanoindentation (figure 5.11-c), car il est probable que, selon la ténacité de la couche, la fissuration ne se produise pas au niveau de l'interface avec le substrat, mais au cœur de la couche elle-même.

3. préparée à partir de (3-Glycidoxypropyl)triméthoxysilane (GLYMO)

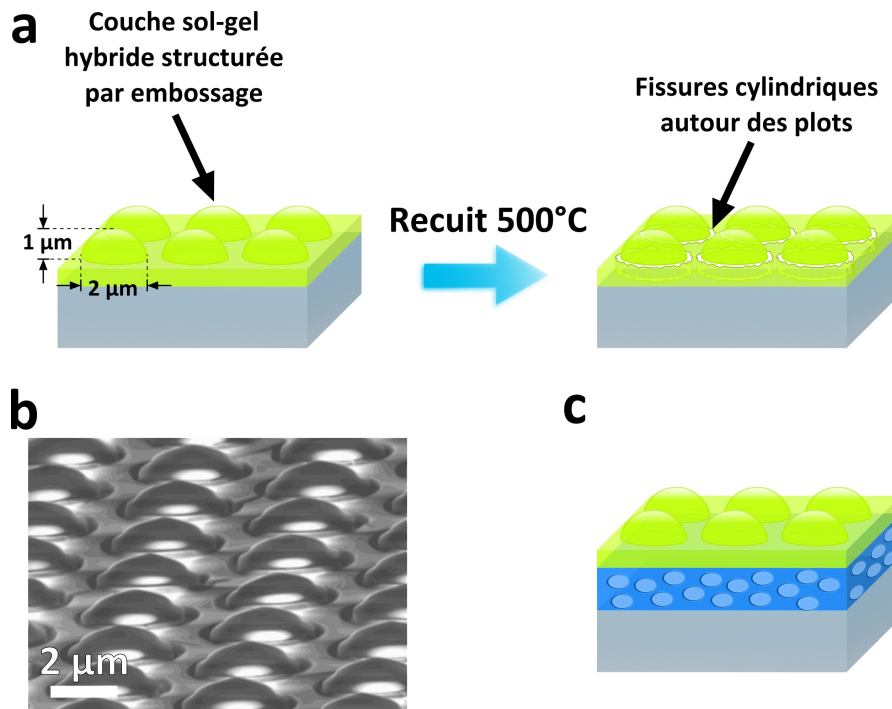


Figure 5.25 – **a** - Représentation schématique du procédé de création de fissures lors du recuit dans une couche sol-gel hybride structurée par embossage sous la forme d'un réseau de lentilles hémisphériques micrométriques. **b** - Cliché de microscopie électronique à balayage d'une couche structurée et recuite : les fissures sont visibles autour des hémisphères. **c** - Représentation schématique de l'empilement d'une couche structurée sur une couche poreuse afin de générer des fissures dans la couche poreuse au moment du recuit.

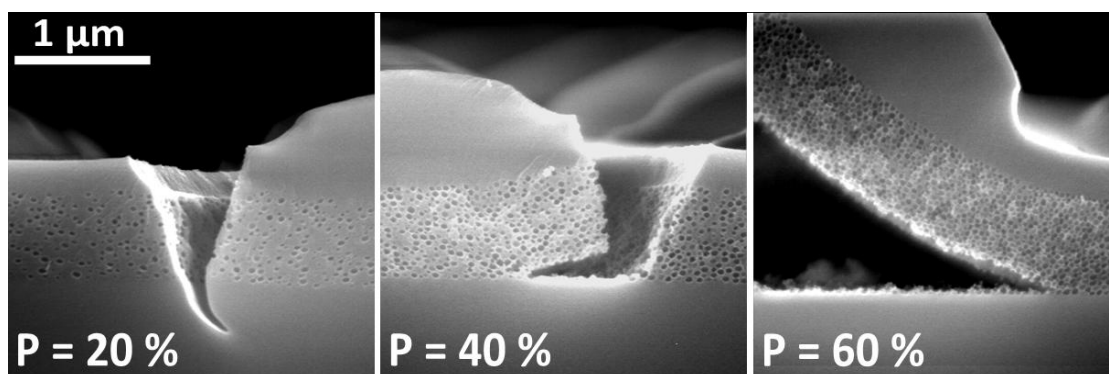


Figure 5.26 – Clichés de microscopie électronique à balayage permettant la représentation qualitative de l'évolution de la ténacité des couches poreuses en fonction de la fraction volumique de pores. La fissure initiée par la couche supérieure se propage dans la couche poreuse. Selon la ténacité de celle-ci, il est plus favorable pour la fissure de se propager dans le substrat de verre ou de bifurquer dans la couche avant l'interface avec le substrat.

Bibliographie

- [1] X. Geng *Failure Mechanisms of Weak Adhesion Optical Coatings Under Sliding Contact* PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 2008.
- [2] A. A. Volinsky, J. B. Vella, and W. W. Gerberich, *Thin Solid Films*, 2003, **429**(1-2), 201–210.
- [3] W. C. Oliver and J. B. Pethica, Method for continuous determination of the elastic stiffness of contact between two bodies U.S. Patent 4848141, 1989.
- [4] W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, 1992, **7**(6), 1564–1583.
- [5] A. Perriot *Nanoindentation de couches minces déposées sur substrat de verre de silice* PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 2005.
- [6] B. Zhou and B. C. Prorok, *Exp. Mech.*, 2010, **50**(6), 793–801.
- [7] M. F. Doerner and W. D. Nix, *J. Mater. Res.*, 1986, **1**(4), 601–609.
- [8] H. Gao, C.-H. Chiu, and J. Lee, *International Journal of Solids and Structures*, 1992, **29**(20), 2471–2492.
- [9] S. Bec, A. Tonck, J. M. Georges, E. Georges, and J. L. Loubet, *Philos. Mag. A*, 1996, **74**(5), 1061–1072.
- [10] S. Bec, A. Tonck, and J. L. Loubet, *Philos. Mag.*, 2006, **86**(33-35), 5347–5358.
- [11] E. H. Yoffe, *Philos. Mag. Lett.*, 1998, **77**(2), 69–78.
- [12] A. Tricoteaux, G. Duarte, D. Chicot, E. Le Bourhis, E. Bemporad, and J. Lesage, *Mechanics of Materials*, 2010, **42**(2), 166–174.
- [13] N. Schwarzer, *J. Tribol.*, 2000, **122**(4), 672.
- [14] A. Perriot and E. Barthel, *J. Mater. Res.*, 2004, **19**, 600–608.
- [15] E. Barthel, A. Perriot, A. Chateauminois, and C. Frétny, *Philos. Mag.*, 2006, **86**(33-35), 5359–5369.
- [16] J. Mencik, D. Munz, E. Quandt, E. Weppelmann, and M. Swain, *Journal of Materials Research*, 1997, **12**(9), 2475–2484.
- [17] E. H. Yoffe, *Philos. Mag. A*, 1982, **46**(4), 617–628.
- [18] T. Chudoba, N. Schwarzer, and F. Richter, *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **154**(2-3), 140–151.

- [19] F. Cleymand, O. Ferry, R. Kouitat, a. Billard, and J. Vonstebut, *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **200**(1-4), 890–893.
- [20] R. W. Rice, *J. Mater. Sci.*, 1996, **31**(6), 1509–1528.
- [21] R. W. Rice, *J. Mater. Sci.*, 1996, **31**(1), 102–118.
- [22] L. Gibson and M. Ashby, *Cellular Solids : structure and properties*, Pergamon Press, Oxford, England, 1988.
- [23] R. W. Rice, *J. Mater. Sci.*, 1993, **28**(8), 2187–2190.
- [24] R. W. Rice, *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**, 4731–4736.
- [25] R. Rice, *J. Mater. Sci.*, 2005, **40**(4), 983–989.
- [26] L.-H. He, O. C. Standard, T. T. Y. Huang, B. A. Latella, and M. V. Swain, *Acta Biomaterialia*, 2008, **4**(3), 577–86.
- [27] N. Chemin *Propriétés mécaniques de films hybrides nanocomposites. Etude du rôle des interfaces sur le système PHEMA-Silice-Nanoparticules d'oxyde de fer*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2007.
- [28] F. Roussière *Rapport de Master : Maîtrise de la structure de couches minces mésoporeuses* Technical report, Laboratoire Surface du Verre et Interfaces et Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2006.
- [29] J. Y. Chen, F. M. Pan, A. T. Cho, K. J. Chao, T. G. Tsai, B. W. Wu, C. M. Yang, and L. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**(6), F123.
- [30] A. Jain, S. Rogojevic, W. N. Gill, J. L. Plawsky, and E. Simonyi, *Journal of Applied Physics*, 2001, **90**(11), 5832–5834.
- [31] H. Fan, C. Hartshorn, T. Buchheit, D. Tallant, R. Assink, R. Simpson, D. J. Kissel, D. J. Lacks, S. Torquato, and C. J. Brinker, *Nat. Mater.*, 2007, **6**(6), 418–423.
- [32] C.-Y. Ting, H.-S. Sheu, W.-F. Wu, and B.-Z. Wana, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**(1), G1–G5.
- [33] N. Chemin, M. Klotz, V. Rouessac, A. Ayral, and E. Barthel, *Thin Solid Films*, 2006, **495**(1-2), 210–213.
- [34] S.-B. Jung, C.-K. Han, and H.-H. Park, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **244**(1-4), 47–50.
- [35] H. Miyoshi, H. Matsuo, Y. Oku, H. Tanaka, K. Yamada, N. Mikami, S. Takada, N. Hata, and T. Kikkawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**(2), 498–503.

- [36] H. Miyoshi, N. Hata, and T. Kikkawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**(3), 1166.
- [37] H. Miyoshi, H. Matsuo, H. Tanaka, K. Yamada, Y. Oku, S. Takada, N. Hata, and T. Kikkawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**(3), 1161.
- [38] H. Miyoshi, K. Yamada, K. Kohmura, N. Fujii, H. Matsuo, H. Tanaka, Y. Oku, Y. Seino, N. Hata, and T. Kikkawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**(8), 5982.
- [39] M. R. Gungor, J. J. Watkins, and D. Maroudas, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(25), 251903.
- [40] H. Kozuka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2006, **40**(2), 287–297.
- [41] S. W. Freiman, S. M. Wiederhorn, and J. J. Mecholsky, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**(7), 1371–1382.
- [42] P. J. Withers and H. K. D. H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Technol.*, 2001, **17**, 355–365.
- [43] P. J. Withers and H. K. D. H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Technol.*, 2001, **17**, 366–375.
- [44] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1990.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse est, à la fois, de participer à élaborer une stratégie d'élaboration de couches sol-gel poreuses permettant d'obtenir un effet antireflet fiable sur du verre et de développer une stratégie de compréhension, du point de vue fondamental, des processus influençant la structure de couches poreuses de silice sol-gel (chimique, géométrique) et leur lien avec les propriétés finales des couches (optiques, mécaniques et stabilité hydrolytique).

Les couches mésoporeuses de silice sol-gel structurées par un tensioactif sont peu utilisées pour leurs propriétés optiques, car leur indice de réfraction est peu stable en raison d'une trop faible taille de pores. Ces couches à la porosité ouverte sur l'extérieur sont ainsi sujettes à la condensation capillaire d'eau atmosphérique et leur forte surface spécifique les rends fortement sensibles à la pollution. Pour palier à cela, nous avons développé un procédé d'élaboration de couches sol-gel poreuses reposant sur l'utilisation exclusivement de nanoparticules organiques sacrificielles de taille supérieure à 30 nm.

Couches modèles de silice poreuse La préparation de latex de différentes tailles entre 30 nm et 80 nm et leur incorporation dans un sol de silice ont permis de préparer des couches poreuses de silice dont les caractéristiques peuvent être ajustées directement par la composition du sol. La porosité présente dans les couches ainsi préparées est l'empreinte exacte du porogène utilisé :

- il n'y a pas de microporosité intrinsèque à la silice sol-gel significative, car la fraction volumique de pores correspond exactement à la fraction volumique de latex dans la couche.
- la taille de pores et la distribution de taille de pores sont ajustées en modifiant les propriétés du latex utilisé pour générer la porosité.
- la fraction volumique de pores est ajustable sur une large gamme, de telle sorte que l'indice de réfraction des couches est ajustable simplement entre 1.1 et 1.45.

L'étude de la structure poreuse des couches par des techniques d'adsorption a permis de montrer l'existence d'une transition d'occlusion de la porosité. En effet, la structure

poreuse possède un caractère géométrique modèle, de telle sorte qu'il existe un seuil de percolation du réseau de pores issu de la calcination du latex. La position de ce seuil de percolation semble dominée par les interactions à courte distance entre les billes de porogène. L'analyse de la structure poreuse avec une sonde différente permet de confirmer la faible part de microporosité, et même d'en estimer la fraction volumique (moins de 2 %). L'occlusion de la porosité signifie une plus grande stabilité de l'indice de réfraction vis-à-vis de l'adsorption.

L'étude systématique par nanoindentation, enfin, permet de montrer le caractère modèle des couches poreuses du point de vue mécanique. Les propriétés mécaniques des couches suivent un modèle de surface solide minimale, ce qui permet d'évaluer les propriétés mécaniques du réseau de silice et de suivre leur évolution lors d'un traitement thermique.

Les perspectives de ce travail, du point de vue fondamental, résident dans l'exploitation des tendances déjà observées pour optimiser la structure du matériau poreux et en améliorer les propriétés :

- le seuil de percolation possède une position déterminée par la géométrie et les interactions colloïdales. En augmentant la répulsion à courte distance entre billes de polymère, ou en exploitant une distribution de taille de latex différente (multimodale, par exemple) il sera peut être possible de contrôler la position de ce seuil, et ainsi augmenter la gamme de fractions poreuses pour laquelle la porosité est fermée.
- le modèle valide pour décrire les propriétés mécaniques repose sur la géométrie de la porosité. Une modification de la structure poreuse pourrait permettre de diminuer l'intensité de la décroissance des propriétés mécaniques avec la fraction poreuse. D'autre part, les propriétés mécaniques de la matrice ne sont pas optimales, à moins d'effectuer un recuit à des températures incompatibles avec un substrat de verre. Des progrès peuvent être effectués de ce point de vue, soit en tentant d'augmenter l'état de condensation de la silice d'une autre façon, soit en modifiant la composition chimique de la matrice.

Couches à bas indice de réfraction stable pour un effet antireflet L'intérêt principal des couches poreuses de silice structurées par un latex réside dans leur indice de réfraction bas, stable et aisément ajustable. Ceci justifie leur utilisation du point de vue industriel.

La stabilité d'indice de réfraction est le fruit de la structure poreuse particulière limitant la condensation capillaire d'eau atmosphérique, et limitant la surface spécifique. Dans les cas où la porosité est fermée, la stabilité d'indice de réfraction est encore plus grande, non seulement du fait de la moindre adsorption, mais aussi car le caractère fermé de la porosité permet d'augmenter la stabilité des couches vis-à-vis de l'altération par l'eau.

Les couches poreuses peuvent ainsi être utilisées dans des revêtements antireflets sur

du verre, avec des performances optiques satisfaisantes. Ces performances peuvent être améliorées en réalisant un empilement de deux couches permettant d'obtenir un gradient d'indice de réfraction plus doux.

De ce point de vue, les perspectives se situent dans l'exploitation des couches poreuses dans des empilements optiques exploitant le contraste d'indice de réfraction, comme des empilements résonnants du type miroirs de Bragg. La difficulté, dans ce cas, se situe dans la capacité à réaliser simplement des empilements de couches sol-gel. En effet, il faudra par exemple, souvent faire face à des problèmes de mouillage d'une couche sur une autre, puis régler les problèmes de contraintes résiduelles dans les couches. De ce point de vue, les couches poreuses structurées par un latex présentent l'avantage de posséder de faibles contraintes résiduelles et pourraient permettre d'envisager le dépôt d'empilements avec une seule étape de recuit.

Annexes

Monolithes de silice poreuse en tant que matériau de référence

La compréhension des propriétés des couches de silice poreuses structurées par un latex n'est pas triviale, et certaines techniques courantes de caractérisation des matériaux, par exemple la RMN à l'état solide ou l'adsorption d'azote, sont difficilement utilisables sur ces couches, en raison du trop faible volume de matériau disponible. De plus, la caractérisation mécanique des couches minces par nanoindentation est souvent rendue complexe par les effets de confinement et la forte influence du substrat. Pour palier à cela, il peut être intéressant de préparer le matériau massif correspondant à celui déposé sous la forme de couche mince, afin qu'il serve de référence en terme de structure et/ou de propriétés pour certaines analyses.

La richesse du procédé sol-gel permet de préparer des matériaux sous des formes diverses comme des nanoparticules, des couches minces et des objets massifs centimétriques communément appelés *monolithes*. Ces monolithes sont le fruit de la condensation d'un sol sous la forme d'agrégats percolants à travers toute la solution. Le gel ainsi formé se densifie progressivement en expulsant le solvant à l'extérieur, c'est la *synérèse*. Le monolithe ainsi formé peut ensuite être recuit pour poursuivre sa densification. D'un point de vue pratique, la formation du gel, la synérèse et enfin le traitement thermique éventuel doivent être effectués lentement afin d'éviter l'apparition de fissures dans le matériau.

Enfin, du point de vue des applications, les monolithes poreux préparés par voie sol-gel ont un intérêt dans les domaines où leur grande surface spécifique peut être mise à contribution, comme la filtration, la séparation ou la catalyse [1–3]. La faible densité de ces matériaux en fait également, surtout dans le cas des *aérogels*, de potentiels matériaux isolants thermique [4].

A.1 Préparation de monolithes de silice poreuse structurée par un latex

Les monolithes poreux sont préparés de manière très similaire à la préparation des couches poreuses (figure A.1). Un sol composite est préparé en mélangeant un sol de silice hydrolysé et un latex selon les proportions nécessaires pour obtenir un taux de solide C et une fraction volumique de latex P , de la même façon que pour préparer une couche poreuse (voir le chapitre 3, paragraphe 3.2). Un sol ainsi préparé gélifie en une quinzaine d'heures à température ambiante pour les fractions volumiques de latex les plus faibles, et en quelques jours pour les fractions volumiques les plus élevées.

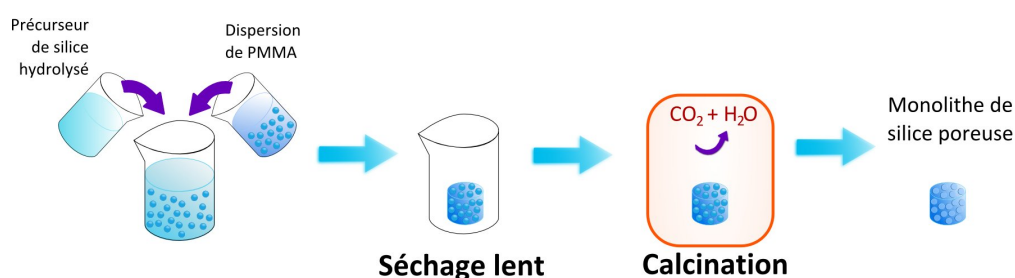


Figure A.1 – Représentation schématique du procédé de préparation de monolithes de silice poreuse structurés par un latex. Le procédé est très proche de celui utilisé pour préparer les couches poreuses (figure 3.1).

La gélification se poursuit lentement, pendant plusieurs semaines. Le sol est conservé dans un flacon en polyéthylène dont le couvercle est ouvert légèrement afin d'assurer une évaporation lente du solvant expulsé lors de la synérèse. Lorsque tout le liquide s'est évaporé, et que le monolithe semble avoir atteint une taille stable, celui-ci est séché à 100 °C pendant 24 heures (figure A.2). Le monolithe est enfin calciné sous air dans un four tubulaire pendant 72 heures à 450 °C.



Figure A.2 – Photos représentant un monolithe de silice contenant encore des billes de polymère, après que tout le solvant ait été expulsé et se soit évaporé. À côté, se trouve le flacon ayant servi de *moule* pour la formation du monolithe.

Après calcination, les monolithes présentent une porosité sphérique et bien dispersée

de taille proche de celle du porogène (figure A.3). Les monolithes poreux sont obtenus sous la forme de cylindres d'environ 1.5 cm de diamètre et 1 cm de haut, ou de parallélépipèdes de section carré de 5 mm de côté et de 2 cm de long, selon la forme du moule. Ces deux formes présentent l'avantage de présenter au moins deux faces parallèles nécessaire aux essais de nanoindentation. Il faut toutefois noter qu'il est fréquent d'obtenir des monolithes fissurés, voire complètement craqués en plusieurs morceaux. Ceci n'est pas vraiment un problème pour les essais de nanoindentation, tant que des morceaux d'environ 5 mm de côté peuvent être récupérés.

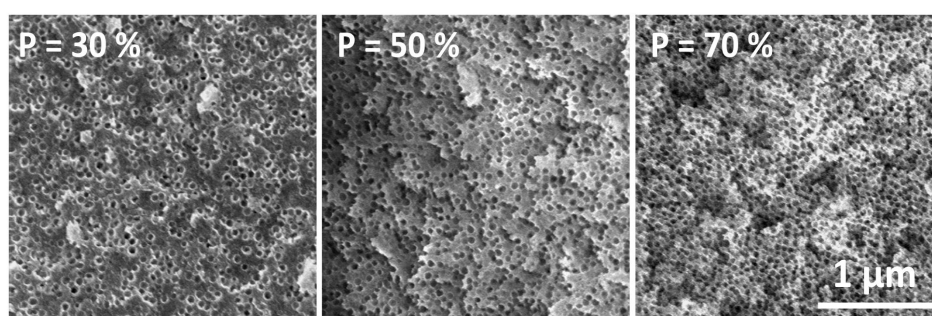
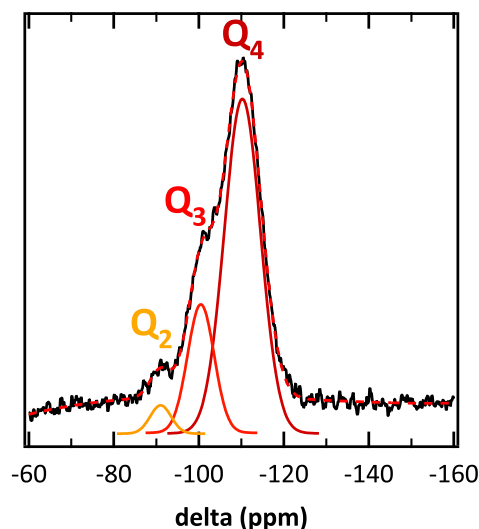


Figure A.3 – Clichés de microscopie électronique de monolithes de silice poreuse préparés avec un latex de 84 nm pour des fractions volumiques de latex P de 30 %, 50 % ou 70 %.

Réseau de silice La quantité de matière obtenue dans le cadre de la préparation d'un monolithe permet d'effectuer aisément une caractérisation de l'état de condensation du réseau de silice par RMN du ^{29}Si (figure A.4). Le silicium se trouve ainsi majoritairement entouré de 4 liaisons liaisons siloxanes (Q_4) ou de 3 liaisons siloxanes (Q_3). Seule une faible part des atomes de silicium (4 %) n'est entourée que de 2 liaisons siloxanes (Q_2) et de deux fonction silanol. Cet état de condensation est représentatif de la silice sol-gel préparée en milieu acide et recuite à 450 °C[5].



	Q ₂	Q ₃	Q ₄
δ (ppm)	-90	-100	-110
Aire (%)	3.7	21.2	75.1

Figure A.4 – Spectre RMN ^{29}Si MAS d'un monolithe recuit à 450 °C. L'état de condensation du réseau de silice, déterminé par déconvolution du spectre, est présenté dans le tableau de droite. (Spectromètre TecMag Apollo 360, 71.54 MHz, sonde DOTY 7 mm, rotation 4.9 kHz, impulsion 45 °, temps de répétition 10 s ajusté pour s'assurer d'une mesure quantitative).

A.2 Caractérisation de la porosité des monolithes par adsorption d'azote

Afin de pouvoir utiliser les monolithes poreux comme matériau de référence, il est important de caractériser finement leur structure poreuse. Pour cela, une première expérience qualitative consiste à vérifier que la porosité est bien connectée en effectuant l'imprégnation du monolithe par un solvant. De plus, le dichlorométhane possède un indice de réfraction à 600 nm valant 1.42, très proche de celui de la silice à 1.46. Ainsi, lorsque le dichlorométhane remplit toute la porosité, le milieu possède un indice de réfraction homogène et le monolithe devient transparent car la lumière n'est plus diffusée par les pores (figure A.5). Afin de caractériser les monolithes plus précisément, des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K ont été mesurées sur les monolithes poreux.

A.2.1 Isothermes d'adsorption - surface spécifique

Des mesures d'adsorption d'azote à 77 K ont été effectuées à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2000. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote mesurées sur des monolithes structurés par un latex de 60 nm de diamètre pour des fractions volumiques allant de 10 % à 70 % et recuits à 450 °C sont présentées sur la figure A.6.

Les isothermes présentent une forme typique de type IV (voir paragraphe 4.1), avec une boucle d'hystérésis pour toutes les fractions volumiques de latex. La condensation capillaire a lieu au delà d'une pression partielle de 90 % lors de l'adsorption, tandis qu'à

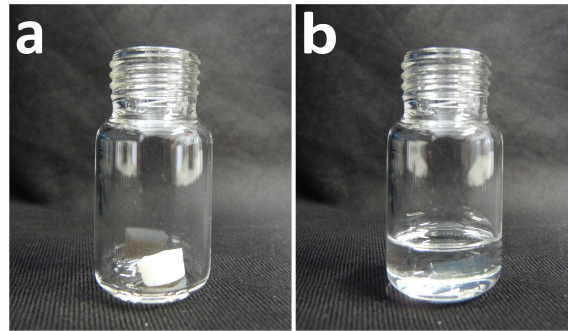


Figure A.5 – Photos représentant le remplissage de la porosité d'un monolithe par le dichlorométhane, dont l'indice de réfraction est proche de celui de la silice. Le monolithe sec (**a**) est blanc, car les pores diffusent la lumière, tandis que le monolithe immergé (**b**) est translucide.

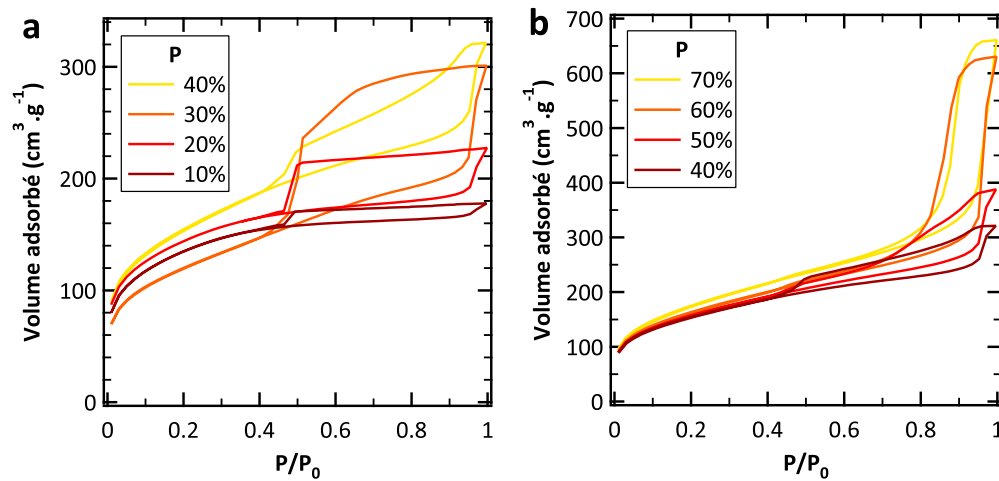


Figure A.6 – Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K dans des monolithes poreux structurés par un latex de 60 nm pour une fraction volumique de latex P variable : **a.** de 10 % à 40 % - **b.** de 40 % à 70 %.

la désorption, la vidange des pores peut être retardée jusqu'en dessous d'une pression partielle de 50 % selon la fraction volumique de latex. Ce point particulier lié à la géométrie des pores est discuté plus loin. Le point important à remarquer ici est l'accessibilité de la porosité pour toutes les fraction volumiques de latex, qui signifie que soit le seuil de percolation de la porosité issue de la décomposition du latex est plus bas que pour les couches (voir chapitre 4), soit qu'il existe une part significative de microporosité ouverte, qui permet de faire le lien entre les macropores. Cette seconde hypothèse est très probable, car de manière générale, les monolithes préparés par voie sol-gel sont plus microporeux que les couches correspondantes.

Surface spécifique La surface spécifique des monolithes poreux peut être extraite des courbes d'adsorption grâce à la méthode BET [6]. Pour cela, un ajustement de la courbe d'adsorption est effectué sur la gamme de pression partielle allant de 0.04 à 0.25, à l'aide de l'équation :

$$\frac{1}{v_{ads}(\frac{P_0}{P} - 1)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \frac{P}{P_0} \quad (\text{A.1})$$

où v_m et c sont les caractéristiques de l'adsorption dans le matériau étudié, respectivement le volume nécessaire pour former une couche monomoléculaire complète (en $\text{m}^3 \text{g}^{-1}$), et un facteur lié à l'énergie d'adsorption. L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de déterminer v_m et c , et d'en déduire la surface spécifique BET S_{BET} du matériau qui vaut :

$$S_{BET} = \frac{v_m \sigma N_A}{V_{mol}^{gaz}} \quad (\text{A.2})$$

avec σ la section efficace d'adsorption (0.1620 nm^2 pour l'azote), et V_{mol}^{gaz} le volume molaire du gaz ($22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ dans l'hypothèse d'un gaz parfait) et N_A le nombre d'Avogadro.

La surface spécifique ainsi mesurée est présentée en figure A.7. Un modèle géométrique simple permet une nouvelle fois de calculer la surface spécifique attendue S_m^{geom} en fonction de la fraction volumique de porogène P (en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) :

$$\begin{aligned} S_m^{geom} &= \frac{S_{PMMA}}{m_{tot}} \\ &= \frac{S_{PMMA}}{V_{tot}} \frac{1}{d_{tot}} \\ &= \frac{6}{D_{PMMA}} P \frac{1}{(1 - P) d_{\text{SiO}_2}} \end{aligned}$$

avec D_{PMMA} le diamètre des billes de porogène, d_{tot} la densité du monolithe, d_{SiO_2}

la densité de la silice.

Si le monolithe présente une certaine part de microporosité S_m^μ (en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), la surface devient :

$$S_m^{geom} = \frac{S_{PMA} + S_m^\mu m_{\text{SiO}_2}}{m_{tot}}$$

d'où :

$$S_m^{geom} = \frac{6}{D_{PMA} d_{\text{SiO}_2}} \frac{P}{1-P} + S_m^\mu \quad (\text{A.3})$$

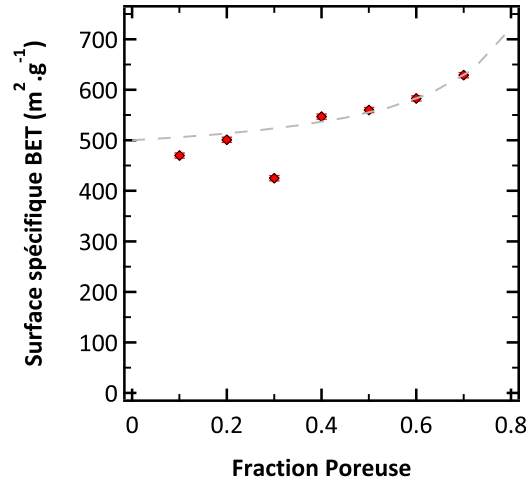


Figure A.7 – Évolution de la surface spécifique BET mesurée des monolithes poreux structurés par un latex de 60 nm en fonction de la fraction volumique de latex. La courbe pointillée représente l'ajustement correspondant à l'équation A.3.

L'ajustement des points expérimentaux à l'aide d'une courbe vérifiant l'équation A.3, permet d'accéder à la taille de pores (50 nm) et à la surface spécifique microporeuse S_m^μ des monolithes (ordonnée à l'origine) qui est estimée à $500 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Cette surface spécifique microporeuse est compatible avec ce qui est rapporté dans la littérature pour des monolithes préparés à partir de TEOS avec une catalyse acide et recuits à 450°C [5] (voir figure 2.3). Il peut être intéressant à partir de là d'estimer la fraction volumique de micropores P_μ correspondant à cette surface élevée. Dans l'hypothèse simpliste de pores sphériques de diamètre D_μ , cette fraction volumique se calcule avec l'équation :

$$P_\mu = \frac{D_\mu d_{\text{SiO}_2}}{6} S_m^\mu \quad (\text{A.4})$$

Ainsi, pour des micropores de 1 nm de diamètre, la fraction volumique microporeuse

vaut 18 %. Le rayon de micropores indiqué ici est totalement arbitraire et difficile à déterminer expérimentalement. Ainsi vaut-il mieux considérer la fraction volumique de micropores calculée ici comme un ordre de grandeur plutôt que comme une valeur quantitative.

A.2.2 Distribution de taille de pores

Le cycle d'hystérésis d'une isotherme d'adsorption-désorption peut être exploité pour remonter à une distribution de taille de pores, *via* une analyse BJH (pour Barret, Joyner et Halenda) [7]. Cette analyse consiste à remonter l'isotherme dans le sens inverse et à considérer que tout écart par rapport à l'isotherme BET est le signe de la condensation capillaire dans des pores de taille donnée par l'équation de Kelvin. Ceci est effectué de manière itérative pour chaque point de l'isotherme, et une distribution de taille de pores peut être obtenue pour l'adsorption d'une part, et pour la désorption d'autre part. Typiquement, deux distributions de taille de pores différentes entre l'adsorption et la désorption peuvent être observées dans l'analyse BJH dans le cas où les pores possèdent une forme dite « *en encrier* ».

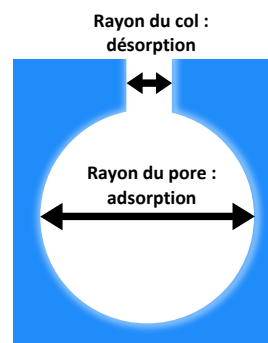


Figure A.8 – Représentation schématique d'un pore « *en encrier* », avec une ouverture plus étroite que le pore. Du point de vue de la condensation capillaire lors de l'adsorption, c'est le grand diamètre du pore qui entre en compte, tandis que lors de la désorption, c'est la taille du col qui détermine la vidange du pore.

Le résultat de l'analyse BJH effectuée sur les isothermes d'adsorption mesurées dans les monolithes poreux est présenté dans la figure A.9. L'analyse sur l'isotherme d'*adsorption* donne accès à la taille des pores dans le matériau. Il apparaît ainsi pour toutes les couches un pic de la distribution de taille de pores centré sur 50 nm, dont l'intensité augmente au fur et à mesure que la fraction volumique de latex P augmente (sauf pour $P = 70\%$, pour laquelle la structure semble être un peu écrasée). L'analyse BJH de l'isotherme de *désorption* donne, quant à elle, accès à la taille des cols entre pores. Comme attendu au regard de la forme des cycles d'hystérésis, pour les couches les moins poreuses, il apparaît une taille de cols proche de 4 nm, et quand la fraction volumique de pores augmente, cette taille s'élargit progressivement jusqu'à atteindre 20 nm. Ceci est

peut être le signe de l'ouverture de cols de plus en plus grand entre macropores.

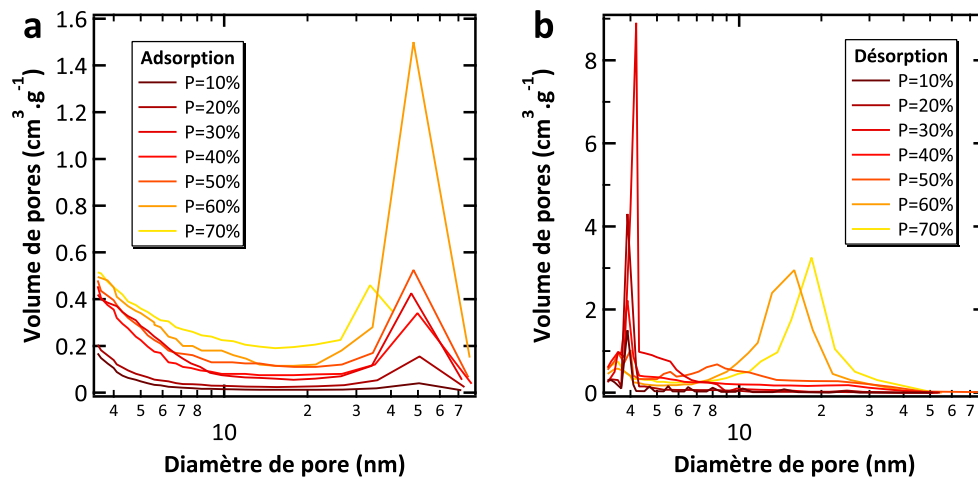


Figure A.9 – Résultat de l'analyse de taille de pore BJH effectuée sur les isothermes d'adsorption dans des monolithes poreux structurés par un latex de 60 nm pour une fraction volumique de latex P variable. **a.** dans le sens de l'adsorption - **b.** dans le sens de la désorption.

A.3 Conclusion sur le caractère modèle des monolithes poreux

Les paragraphes précédents ont permis de montrer qu'il est possible de préparer des monolithes centimétriques de silice poreuse structurée par un latex. La microscopie électronique à balayage a permis de montrer que ces monolithes présentent une structure proche de celle des couches poreuses, dans le sens où les pores sont bien dispersés dans la silice et qu'ils ont la taille et la forme des billes de porogène. La caractérisation par adsorption d'azote des matériaux ainsi préparés a permis de montrer une nouvelle fois le caractère modèle de la silice poreuse structurée par un latex. La fraction volumique de pores est ajustée aisément en ajustant la fraction volumique de billes de polymère même si, à la différence des couches poreuses, une part substantielle de microporosité ouverte est présente dans le matériau ($500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

On peut donc envisager d'utiliser les monolithes poreux structurés par un latex comme matériau de référence pour les couches poreuses structurées par un latex, dans le sens où leur structure macroporeuse semble pouvoir être considérée comme modèle dans les deux cas. Il faut toutefois prendre des précautions, car la part substantielle de microporosité détectée dans les monolithes implique que leur densité est plus faible que celle d'une silice poreuse de fraction poreuse égale à la fraction volumique de latex P et dont la densité des murs est celle de la silice vitreuse. Cet aspect est très important, par exemple, dans le cadre des caractérisations mécaniques où la densité du matériau poreux est le facteur important qui influence les propriétés mesurées.

Bibliographie

- [1] N. Hüsing, D. Brandhuber, and P. Kaiser, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2006, **40**, 131–139.
- [2] A. Julbe, V. Rouessac, J. Durand, and A. Ayrat, *J. Membr. Sci.*, 2008, **316**(1-2), 176–185.
- [3] G. L. Drisko, A. Zelcer, V. Luca, R. A. Caruso, and G. J. D. A. A. Soler-Illia, *Chem. Mater.*, 2010, **Article ASAP**, DOI : 10.1021/cm100764e.
- [4] G. M. Pajonk, *Colloid Polym. Sci.*, 2003, **281**(7), 637–651.
- [5] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, 1990.
- [6] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**(2), 309–319.
- [7] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**(1), 373–380.

Annexe expérimentale

B.1 Préparation des latex

Dans un réacteur à double enveloppe d'un litre, thermostaté à 70 °C, équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'une arrivée pour bullage d'azote, sont introduit 600 g d'eau désionisée (résistivité > 16 MΩ) et le tensioactif (solide ou en solution dans l'eau). En parallèle le méthacrylate de méthyle (MMA, 99 %, Aldrich) et l'amorceur dilué dans un peu d'eau (prélevée sur les 600 g) sont placés dans des flacons séparés équipés de bouchons à jupe. Le contenu du réacteur ainsi que celui des deux flacons sont désaérés pendant 15 min par bullage d'azote. Le monomère et l'amorceur de polymérisation sont ensuite introduits en une fois dans le réacteur sous agitation mécanique (250 tours/minute). Toute la réaction se poursuit réacteur fermé, avec le courant d'azote maintenu juste au dessus du milieu réactionnel. Le milieu réactionnel se trouble tout de suite après l'ajout du monomère en raison de la formation de goutelettes de monomère. Après quelques minutes, le milieu prend une coloration blanche, signe de la diffusion de la lumière par les particules déjà formées. L'avancement de la réaction est suivi par diffusion dynamique de la lumière pour suivre l'évolution de la distribution de taille des objets, et par mesure du taux de solide de la dispersion pour mesurer le taux de conversion du monomère. Quand la polymérisation atteint son maximum le réacteur est vidangé, et le latex conservé dans un flacon de polyéthylène sans conditions particulières. La durée de vie (*shelf life*) des dispersions ainsi synthétisée varie entre 6 mois et un an.

Le tensioactif anionique utilisé est en général le Disponil FES 32, dont la formule brute est $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4SO_4^-Na^+$ et de concentration micellaire critique 0.26 g/L (fourni gracieusement par la société Cognis, sous la forme d'une solution dans l'eau à 32 % en masse). Le SDS de formule brute $C_{12}H_{25}SO_4^-Na^+$ (Aldrich) et de concentration micellaire critique 2 g/L est utilisé dans une des synthèses à la place du DISPONIL.

L'amorceur est le persulfate d'ammonium $S_2O_8^{2-}, 2NH_3^+$ (APS), et il est éventuellement

couplé à un amorceur redox du type $\text{Na}^+, ^-\text{OOS}-\text{CHOH}-\text{COO}^-, \text{Na}^+$, commercialisé par Brüggemann Chemical sous le nom de Brüggolit FF7.

Les tableaux suivants résument les quantités de réactifs engagées et les paramètres des latex correspondant au trois principaux latex obtenus lors de cette thèse :

Tableau B.1 – Tableau d’engagement et paramètres du latex obtenu pour le latex d’environ **75 nm de diamètre** (durée de réaction : 3 heures 40 minutes)

	masse (g)	M (g/mol)	n (mol)	C (mol/L)	C (g/L)	Wt%
Eau	600.1	18	3.33E+01			77.46 %
DISPONIL FES32	11.1	464	7.66E-03	1.00E-02	1.45E+01	0.46 %
APS	0.806	228.2	3.53E-03	4.62E-03	1.05E+00	0.10 %
Total Aqueux	612.006					79.00 %
MMA	162.7	100.12	1.63E+00	2.13E+00	2.13E+02	21.00 %
Total Phase Mono.	162.7					21.00 %

Dp (nm)	73
Ip	0.051
Ts	22.00
Tp	21.44
conversion	1
% couverture	36.61

Tableau B.2 – Tableau d’engagement et paramètres du latex obtenu pour le latex d’environ **60 nm de diamètre** (durée de réaction : 3 heures)

	masse (g)	M (g/mol)	n (mol)	C (mol/L)	C (g/L)	Wt%
Eau	600.4	18	3.34E+01			75.69 %
DISPONIL FES32	30.2	464	2.08E-02	2.66E-02	3.86E+01	1.22 %
APS	2.404	228.2	1.05E-02	1.35E-02	3.07E+00	0.30 %
Total Aqueux	633.004					79.80 %
MMA	160.2	100.12	1.60E+00	2.04E+00	2.05E+02	20.20 %
Total Phase Mono.	160.2					20.20 %

Dp (nm)	58.6
Ip	0.054
Ts	21.88
Tp	20.36
conversion	1
% couverture	81.2

Tableau B.3 – Tableau d'engagement et paramètres du latex obtenu pour le latex d'environ **32 nm de diamètre** (durée de réaction : 1 heure)

	masse (g)	M (g/mol)	n (mol)	C (mol/L)	C (g/L)	Wt%
Eau	599.1	18	3.33E+01			77.74 %
SDS	21.4	288	7.43E-02	1.01E-01	2.91E+01	2.78 %
APS	2.12	228.2	9.29E-03	1.26E-02	2.88E+00	0.28 %
Brüggolit	1.502				2.04E+00	0.19 %
Total Aqueux	624.122					80.99 %
MMA	146.5	100.12	1.46E+00	1.99E+00	1.99E+02	19.01 %
Total Phase Mono.	146.5					19.01 %

Dp (nm)	32
lp	0.06
Ts	22.14
Tp	18.89
conversion	0.99
% couverture	173

B.2 Préparation des couches poreuses

Sol de silice Dans un ballon sont introduit 14.2 mL ($n_{Si} = 6.4 \cdot 10^{-2}$ mol) de tétraéthoxysilane (TEOS), 11.2 mL d'éthanol ($3n_{Si}$ mol d'éthanol) et 4.62 mL d'une solution d'acide chlorhydrique dans de l'eau désionisée dont le pH vaut 2.5 ($4n_{Si}$ mol d'eau). Le mélange est porté à 60 °C pendant 60 min sous agitation.

L'objectif est alors de préparer une solution contenant le précurseur de silice à 2.90 mol/L dans l'eau, en ayant éliminé autant d'éthanol que possible. Pour obtenir la concentration désirée, le volume final de solution doit être 22 mL. Après la première étape, le sol contient $7n_{Si}$ mol d'éthanol (éthanol initial, plus éthanol libéré par l'hydrolyse) ce qui correspond à un volume de 26 mL (la densité de l'éthanol vaut 0.79).

Au sol issu de la première étape sont ajoutés 20 mL de solution d'acide chlorhydrique dont le pH vaut 2.5. Le mélange est porté sous vide et chauffé légèrement dans un évaporateur rotatif afin d'en retirer l'éthanol. Après cette étape, le volume de solution est ajusté à 22 mL avec de la solution d'acide chlorhydrique dont le pH vaut 2.5, et le sol de silice est prêt.

Mélange précurseur de silice et porogène Le mélange des précurseurs est effectué en fonction de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de la couche désirés. Épaisseur et indice de réfraction sont ajustés en fixant le taux de solide C et la fraction volumique de latex P , selon les définitions :

$$C = \frac{m_{SiO_2} + m_{PMMA}}{m_{sol}} \quad (B.1)$$

$$P = \frac{V_{PMMA}}{V_{SiO_2} + V_{PMMA}} \quad (B.2)$$

V_{SiO_2} et V_{PMMA} sont les volumes des phases de silice et de PMMA en considérant leurs densités respectives comme $d_{SiO_2} = 2.20$ (silice vitreuse) et $d_{PMMA} = 1.18$. Le taux de solide du sol de silice préparé à 2.90 mol/L en silicium vaut $C_{sol} = 17.40$.

Le mélange à déposer de masse m_{tot} est préparé en mélangeant une masse m_{sol} de sol de silice, une masse m_{latex} de latex et une masse m_{dil} de solution d'acide chlorhydrique dont le pH vaut 2.5. Ces différentes masses sont calculées à l'aide des relations suivantes :

$$m_{sol} = \frac{C/C_{sol}}{1 + \frac{T_S}{T_P} \frac{P}{1-P} \frac{d_{PMMA}}{d_{SiO_2}}} m_{tot} \quad (B.3)$$

$$m_{latex} = \frac{P}{1-P} \frac{d_{PMMA}}{d_{SiO_2}} \frac{C_{sol}}{T_P} m_{sol} \quad (B.4)$$

$$m_{dil} = m_{tot} - m_{sol} - m_{latex} \quad (B.5)$$

T_S et T_P sont respectivement le taux massique de solide et le taux massique de polymère dans le latex. La différence entre ces deux taux est que le taux de solide prend en compte non seulement le polymère, mais aussi tous les autres composés non volatiles du latex comme l'amorceur et le tensioactif. Ces deux taux sont généralement assez proches, et ne sont souvent pas dissociés pour des latex commerciaux. Dans ce cas, l'erreur introduite en considérant $T_S = T_P$ est relativement faible.

En pratique, l'ordre de mélange des composés est déterminé de manière à déstabiliser le moins possible le latex. Pour cela, le latex et le diluant sont mélangés en premier, puis le sol de silice est ajouté. Ceci permet de s'assurer que la concentration en précurseur inorganique « vue » par le latex soit toujours inférieure à la concentration finale. Cette précaution est surtout nécessaire s'il y a présence d'éthanol. En effet, il n'a pas été observé de déstabilisation du latex dans le mélange latex + sol après élimination d'éthanol.

En général, les mélanges sont préparés puis déposés dans les heures qui suivent.

Dépôt et calcination Les couches poreuses sont déposées par spin-coating sur verre ou silicium. Le mélange à déposer étant à base d'eau, l'étape de préparation des substrats est cruciale pour garantir un dépôt homogène. En effet, les substrats doivent être rendus très hydrophiles pour garantir un bon mouillage du sol sur le substrat. Pour cela, après un nettoyage conventionnel (eau savonneuse puis rinçage à l'eau et à l'éthanol) les substrats subissent une immersion dans le piraña (mélange (H_2SO_4 , 95%) : (H_2O_2 , 30%) 3 :1 vol.) pendant une quinzaine de minute sans autre chauffage que la chaleur autogène générée lors du mélange. Après ce traitement, les substrats sont rincés à grande eau et à l'éthanol, puis séchés avec précaution sous flux d'air comprimé afin de s'assurer de l'absence de

poussière sur la surface.

Les couches sont déposées par spin-coating à 2000 tours/min pendant 60 s, après que le mélange ait été déposé à la pipette pasteur sur toute la surface du substrat. Cette étape préalable à la rotation doit être réalisée avec précaution afin d'éviter la formation de bulles. Ces bulles, qui se forment très facilement en raison de la grande quantité de tensioactif, sont en général source de défauts lors du dépôt.

Après dépôt, les couches peuvent être calcinées sans précautions particulières. Le latex est calciné entre 300 °C et 400 °C, et les couches sont stables jusqu'à 900 °C.

Dépôt de couches multiples Il est possible de déposer des empilements contenant une ou plusieurs couches poreuses. Dans ce cas, le dépôt d'une couche de silice poreuse ou une couche de silice dense s'effectue directement sur la première couche poreuse sans séchage ni recuit préalable. De cette façon, des couches poreuse faisant 1.2 μm ont pu être déposées.

B.3 Ellipsométrie

Épaisseur et fraction volumique de pores dans les couches poreuses de silice sont déterminées par ellipsométrie spectroscopique dans le domaine visible (1.5 eV à 4.7 eV) sous une incidence de 70 ° (ellipsomètre à modulation de phase MM16, Horiba Jobin Yvon). Les données sont traitées dans le cadre d'un modèle de milieu effectif de Bruggeman entre de la silice fondue dense et du vide (logiciel DeltaPsi2, fourni avec l'ellipsomètre).

Les mesures d'ellipsométrie-porosimétrie sont, quant à elles, effectuées sur le montage sous vide thermostaté de l'Institut des Nanosciences de Paris, sur lequel est adapté un ellipsomètre spectroscopique pour effectuer des mesures *in-situ* sous une incidence de 75 ° (Woolam). La pression partielle d'éthanol (99 %, Fluka) est augmentée progressivement pour mesurer l'isotherme d'adsorption. À chaque pas de mesure du processus d'adsorption, une mesure ellipsométrique *in-situ* est effectuée afin d'évaluer l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche (même modèle optique).

B.4 ATD/ATG-MS

Les mesures d'ATD/ATG couplée spectrométrie de masse sont effectuées avec une thermobalance Netsch STA409 et un spectromètre de masse quadrupolaire Balzers Thermotar Quadstar 422 le tout commandé avec le programme TA Proteus. Les échantillons analysés sont préparés à partir d'un sol séché et broyé dans un mortier. Une masse d'au moins 50 mg est nécessaire pour l'analyse.

B.5 Nanoindentation

Les essais d'indentation sont réalisés en mode de mesure de dureté en continu (CSM) avec un nanoindenteur XP (MTS Nano Instruments, TN, USA), équipé d'une pointe Berkovitch. La raideur du contact, la charge appliquée ainsi que le déplacement vertical de l'indenteur sont enregistrés pendant tout l'essai d'indentation avec une fréquence d'oscillation de 45 Hz. Pour chaque essais, une série de 10 indents séparés d'au moins 15 fois la profondeur d'indentation est effectuée. Le traitement des données est ensuite effectué selon une routine utilisant la méthode d'Oliver et Pharr développée au laboratoire et implémentée dans le logiciel de traitement de données Igor Pro (Wavemetrics, USA).

Le point de contact de l'indenteur avec la surface est déterminé manuellement pour chaque essai, à partir de la courbe de raideur. Le défaut de pointe, quant à lui, est pris en compte en considérant que le début de l'indentation est effectué avec un indenteur sphérique. Le rayon de cet partie sphérique est déterminé au préalable en réalisant des indents dans de la silice et en ajustant la valeur du rayon pour que le module élastique déterminé par la méthode d'Oliver et Pharr soit constant sur toute la gamme de profondeur.

Ce traitement est effectué pour chaque indent, et lorsqu'il s'agit de comparer des courbes d'indentation sur des échantillons différents, les résultats obtenus pour les 10 indents sur un même échantillon sont moyennés.

B.6 Mesures de prise de contraintes

Les échantillons pour la mesure de prise de contraintes sont préparés en déposant la couche à étudier sur une plaque de verre borosilicaté de 300-400 μm d'épaisseur par spin-coating. Après le dépôt, la plaque est découpée en lamelles rectangulaires de 10 cm de longueur pour 5 mm de largeur. Ceci permet de s'assurer que la courbure de l'échantillon est uniaxiale.

Le montage permettant la mesure est représenté sur la figure 5.22. L'échantillon est placé dans le four, retenu par une potence, et des images de la mire sont prises régulièrement pendant le chauffage et le refroidissement. Les vitesses de chauffage sont typiquement comprises entre 1°C min^{-1} et 5°C min^{-1} . Le traitement des données est effectué dans le logiciel de traitement de données Igor Pro (Wavemetrics, USA).

Diffusion de la lumière

L'échelle de la taille des pores a son importance dans les performances optiques d'une couche poreuse. En effet, l'inhomogénéité du matériau induit de la diffusion de la lumière qui est fonction de la taille des pores. La diffusion de la lumière peut diminuer les performances d'une couche poreuse car elle peut induire de la réflexion diffuse, et bien sûr une dégradation au niveau esthétique [1]. Il est important de pouvoir évaluer correctement et de manière quantitative la diffusion de la lumière à travers une couche poreuse donnée afin de connaître la limite en termes de taille de pores et d'épaisseur de couche pour des performances maximales. Le cas extrême que l'on peut avoir en tête est représenté sur la figure C.1, pour laquelle le même matériau (même taille et fraction volumique de pore) peut apparaître transparent et non diffusant sous forme de couche mince de 200 nm d'épaisseur et totalement blanc sous forme de monolithe de 5 mm d'épaisseur.

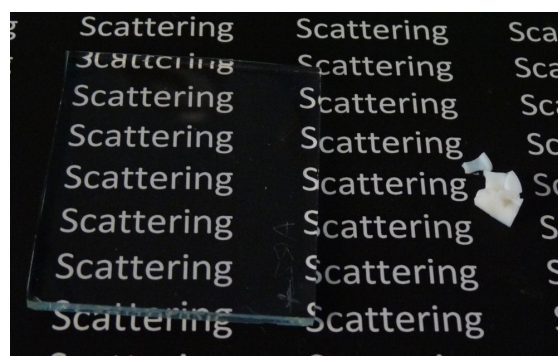


Figure C.1 – Photographie d'un substrat de verre recouvert de 200 nm de couche de silice poreuse et, à côté, un monolithe de silice poreuse. La couche et le monolithe ont la même taille de pores, et la même fraction volumique de pores.

On peut tenter de quantifier la perte d'intensité lumineuse par diffusion dans un modèle simple. Soit un faisceau lumineux d'intensité I_0 qui passe à travers une couche

poreuse d'épaisseur e_c et dont la taille des pores est d . L'intensité du faisceau transmis et non diffusé est I_t . De manière assez générale, on peut écrire :

$$I_t = I_0 e^{-N\sigma e_c} \quad (\text{C.1})$$

avec N la concentration en centres diffusants (soit le nombre de pores par mètre cube), et σ la section efficace de diffusion d'un pore.

La section efficace de diffusion peut être calculée dans le cadre de la théorie de Mie[2]. Le calcul du facteur de diffusion pour des inclusions sphériques d'air dans de la silice peut être effectué de manière automatique grâce à l'algorithme proposé par Bohren et Huffman [2] implémenté dans le programme gratuit *MiePlot* développé par Philip Laven (<http://www.philiplaven.com>). Plus précisément, la théorie de Mie correspond au calcul en champ lointain de l'intensité diffusée par une particule unique. La situation réelle des couches poreuses est plus complexe car le nombre de pores est élevé et la distance entre ceux-ci est faible. En première approximation nous pouvons nous placer dans l'hypothèse d'un événement de diffusion unique (ce qui se justifie car la section efficace de diffusion est modérée devant la taille des pores et que l'épaisseur des couches est au plus de l'ordre du micron). Dans le cadre de cette hypothèse, le pore qui diffuse est considéré comme environné d'un milieu effectif d'indice de réfraction plus faible que celui du matériau massif, calculé dans le cadre du modèle de *Bruggeman* décrit plus haut (Schémas, figure C.2).

La concentration en centres diffusants dépend aussi de la taille de pores, car pour une fraction volumique Φ de pores de diamètre d donnée (donc un indice de réfraction donné), la concentration de centre diffusants est :

$$N = \frac{\Phi}{\pi d^3/6}$$

Ainsi,

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\frac{6\Phi}{\pi d^3}\sigma e_c} \quad (\text{C.2})$$

La figure C.2 montre l'évolution du rapport $\frac{I_t}{I_0}$ en fonction de la taille de pores pour une fraction volumique $\Phi = 0.50$, et pour deux épaisseurs de couche $e_c = 300 \text{ nm}$ et $e_c = 1 \mu\text{m}$. Dans cette situation, l'indice de réfraction du milieu effectif est 1.23. On observe ainsi que la part intensité diffusée peut atteindre assez rapidement 2 % pour des particules de 80 nm et une couche d'un micron d'épaisseur.

Différents points sont à discuter cependant à propos de ce modèle rapide. Tout d'abord, le modèle de Mie utilisé s'applique dans le cas de la diffusion simple. Il est probable que dans le cas de particules plus grosses, ou celui d'une matrice d'indice de réfraction plus élevé, il faille prendre en compte de la diffusion multiple et simuler numériquement le

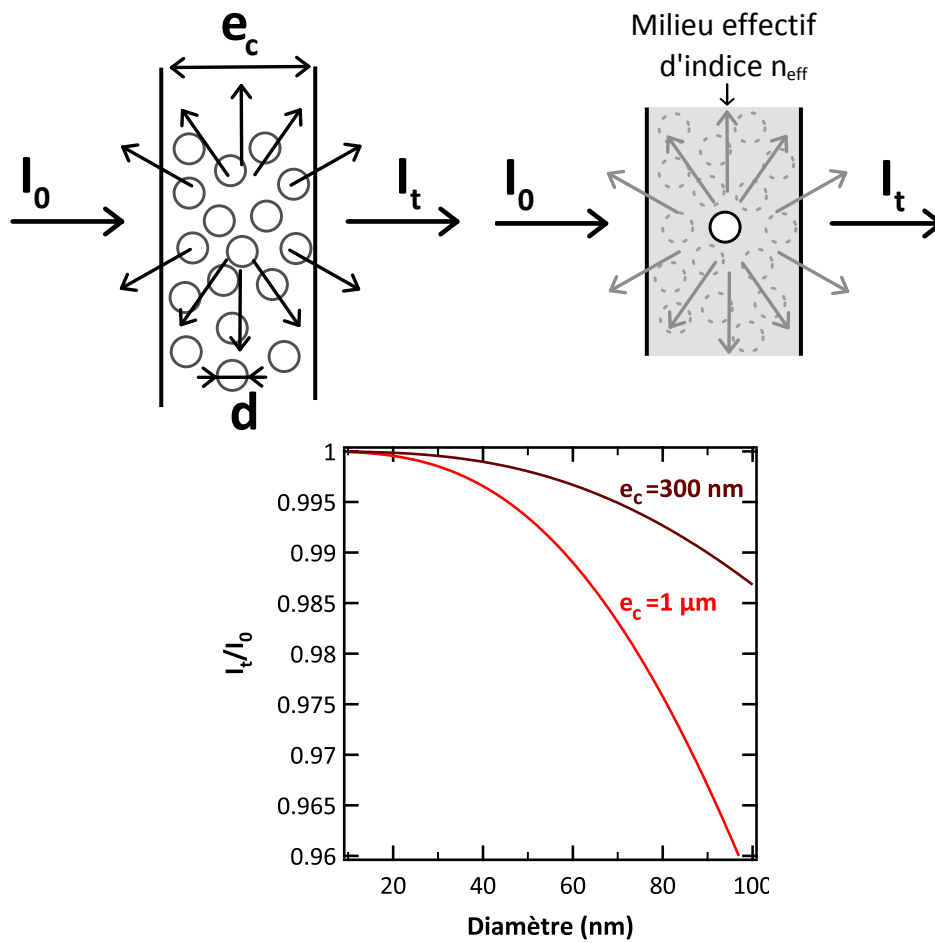


Figure C.2 – Schémas : Situation réelle de diffusion, et approximation pour le calcul de l'intensité diffusée. Graphique : Évolution de l'intensité transmise et non diffusée par rapport à l'intensité incidente en fonction du diamètre des pores dans de la silice pour une fraction volumique de pores de 50 % ($n_{eff} = 1.23$).

champ vu par chaque pore pour estimer correctement la diffusion lumineuse.

D'un point de vue plus pratique, dans le cas du verre de protection pour le photovoltaïque, l'intensité lumineuse diffusée dans la direction de propagation peut toujours être captée par la cellule et les pertes lumineuses sont donc plus faibles que ce qui est calculé dans le modèle. Cependant, pour une application pour laquelle l'esthétique prime (vitrine d'exposition ou tout simplement vitrage pour fenêtre) des pertes par diffusion ne sont pas tolérables. En général, un flou maximum d'un ou deux pourcent est toléré.

Bibliographie

- [1] A. Duparre, *Handbook of Optical Properties Volume I : Thin Films for Optical Coatings*, CRC Press Inc., 1995 ; chapter Light Scattering of Thin Dielectric Films, pp. 273 – 303.
- [2] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-Interscience Publication, 1983.

Résumé

Les couches minces à bas indice de réfraction présentent un intérêt important pour ajuster les propriétés optiques de certains dispositifs, par exemple leur réflectivité. Les couches sol-gel mésoporeuses de silice préparées par auto-assemblage de tensioactif ont été l'objet de nombreuses études mais présentent un indice de réfraction très peu stable puisqu'elles peuvent être le lieu de condensation capillaire d'eau atmosphérique. Pour dépasser ce problème, nous avons préparé des couches sol-gel poreuses de silice, structurées par des latex synthétisés spécifiquement, avec des tailles de pores supérieures à 30 nm, pour lesquelles la condensation capillaire n'a pas lieu. Ces couches ne présentent pas de microporosité dans les murs de silice, ce qui permet d'ajuster indépendamment et précisément la taille des pores, leur fraction volumique ainsi que leur chimie de surface. L'accessibilité des pores en fonction de leur taille et de la fraction poreuse a été étudiée par ellipsométrie-porosimétrie et par annihilation de positons. Une transition de percolation entre une porosité ouverte et fermée a été observée lorsque l'on fait décroître la fraction poreuse. Les propriétés mécaniques des couches ont été étudiées par nanoindentation : nous avons montré que module d'Young et dureté suivent un modèle de surface solide minimale. Le caractère modèle des propriétés structurales et mécaniques des couches ainsi préparées nous permet d'envisager une optimisation des propriétés du matériau. Ces couches poreuses avec un indice de réfraction très stable et ajustable sur une large gamme (de 1,10 à 1,45) sont ainsi très prometteuses pour des applications optiques.

Abstract

Thin films with low-refractive index are of great interest to adjust the optical properties of optical components, e.g. reflectivity. In this respect, mesoporous sol-gel silica films prepared by surfactant self-assembly have been extensively studied but show poor refractive index stability as capillary condensation of atmospheric water can occur in the pores. To tackle this issue, we successfully prepared sol-gel porous silica films, templated by custom-made latex, with pore size above 30 nm insensitive to capillary condensation. The absence of significant microporosity in the silica walls allows us to independently and accurately tailor pore size, volume fraction and surface chemistry. Pore structure as a function of pore size and porous fraction was assessed by ellipsometry-porosimetry and positron annihilation : a percolation transition of the pore network at decreasing volume fraction was shown. The position of the pore occlusion threshold is interpreted in the scope of a continuum percolation model. Mechanical properties were investigated with nanoindentation : Young's modulus and hardness were shown to follow a minimal area model with porous fraction while no effect of pore size was measured. The model behavior observed both for pore structure and mechanical properties opens the way to further optimization of the properties of the porous material. These new films show very stable low refractive index, especially when the porosity is closed. As their refractive index can be tuned in a large range (from 1.15 to 1.40 at 600 nm), they appear as very promising for optical applications.